Tome 50 Nº 2 Février 1953

Revue mensuelle

JOURNAL DE CHIMIE PHYSIQUE ET DE PHYSICO-CHIMIE BIOLOGIQUE

SOMMAIRE

PUBLICATION DE LA
SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE
Direction, Administration
École nationale supérieure de Chimie, 11, rue Pierre-Curie, Paris
Revue publiée avec le concours du Centre National de la Recherche Scientifique

JOURNAL DE CHIMIE PHYSIQUE

Publication mensuelle à partir de Janvier 1952 (10 livraisons par an).

PRIX DE L'ABONNEMENT 1953

(Frais d'envoi compris)

France .... 4.000 francs
Étranger .... 5.000 francs

Pour les membres de la Société de Chimie Physique :

(Cotisation et frais d'envoi compris)

France .... 3.000 francs
Étranger .... 4.000 francs

Librairies :

Les abonnements pris par les librairies ne sont acceptés qu'aux prix de Frs : 4.000 pour la France et Frs : 5.000 pour l'Étranger.

Rédaction :

M. G. KERSAINT, École Normale Supérieure, 45, rue d'Ulm, Paris, 5e. Tél. : ODÉ. 81-95.

Règlements :

A l'ordre du Trésorier de la Société de Chimie Physique, École nationale supérieure de Chimie, 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e. Compte chèques postaux, Paris, N° 61-31.

SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE

(Fondée en 1908)

Admission. — Pour être membre de la Société, il suffit d'être présenté par deux membres. L'élection a lieu dans la séance qui suit celle de la présentation.

Les cotisations doivent être adressées au Trésorier de la Société de Chimie physique.

École nationale supérieure de Chimie, 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e

Compte chèques postaux 61-31.

Agent exclusif pour les U. S. A. et le Canada :

STECHERT-HAFNER Inc., 31 East 10th Street, NEW-YORK 3. N. Y.

ÉDITIONS
de la
SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE

Comptes Rendus de la deuxième Réunion annuelle
tenue en commun avec la Commission de Thermodynamique
de l'Union Internationale de Physique

CHANGEMENTS DE PHASES

500 pages — Format 21 × 27

Du 2 au 7 juin 1952 s'est tenu à Paris un colloque sur « Les changements de phases », c'est-à-dire sur les changements d'état de la matière. A cette réunion, organisée par la Société de Chimie Physique, avec l'aide de l'Union Internationale de Physique, du Centre National de la Recherche Scientifique, etc..., participèrent la plupart des spécialistes les plus qualifiés du monde entier. On trouvera dans ce volume les rapports qu'ils ont rédigés sur l'ensemble très vaste et très vivant de questions importantes et difficiles que comportait le thème du colloque :

Théorie thermodynamique et statistique des changements de phases ; condensation ; phénomènes critiques ; changements de phases dans les solutions ; solutions de polymères et colloïdes ; phénomènes coopératifs dans les solides ; polymorphisme et transitions de rotation, ferromagnétisme et points de Curie ; fusion ; transitions dans les corps amorphes et dans les phases superficielles.

Les discussions vives et serrées que suscitèrent ces rapports sont groupées à la fin de chacun des chapitres de ce volume qui, nous l'espérons, pourra rendre des services aux chercheurs et aux professeurs.

SOMMAIRE

I. - PRINCIPES GÉNÉRAUX ET CONDENSATION.

II. - PHÉNOMÈNES CRITIQUES.

III. - ÉQUILIBRE DES PHASES DANS LES SOLUTIONS.

IV. - SOLUTIONS DE POLYMÈRES ET COLLOIDES.

V. - THÉORIE DES PHÉNOMÈNES COOPÉRATIFS DANS LES SOLIDES.

G. S. Rushbrooke (Newcastle) .... Statistique des cristaux.

C. Domb (Oxford) .... L'influence de la structure du réseau sur l'anomalie de la chaleur spécifique du modèle d'Ising.

Mme Mathot-Sarolea (Bruxelles) .... Sur l'évaluation du facteur combinatoire dans les systèmes réguliers.

G. Fournet (O.N.E.R.A. Paris) .... Etude des modifications ordre-désordre dans les alliages binaires. 2) Application aux alliages Au-Cu_3.

E. W. Montroll (University of Maryland), T. H. Berlin et T. W. Hart (John Hopkins University) .... Fonctions Delta et intégrales gaussiennes en mécanique statistique.

H. C. Longuet-Higgins (Manchester) .... Contribution à la théorie de l'état liquide.

DISCUSSION GÉNÉRALE.

VI. - POLYMORPHISME ET TRANSITIONS DE ROTATION.

H. Fröhlich (Liverpool) .... Transitions de rotation dans les solides.

J. Timmermans (Bruxelles) .... Le polymorphisme comme phénomène d'isomérie dynamique.

N. Trappeniers (Bruxelles) .... L'application du principe des états correspondants au problème du polymorphisme.

W. F. K. Wynne-Jones et A. R. Anderson (Newcastle) .... Les conditions thermodynamiques de la formation et de l'existence des composés clathrates.

DISCUSSION GÉNÉRALE.

T. Nagamiya (Osaka) .... Théorie des changements de phases dans les halogénures d'ammonium et les cyanures alcalins.

A. Paris et B. Cochet-Muchy (Lyon) .... Sur les transformations du second ordre des sels d'ammonium dans les solutions solides et les sels doubles.

J. Jaffray (Clermont-Ferrand) .... Les points de transition des cristaux d'oxyacétate de béryllium.

E. Bauer (Paris) .... Effets de relaxation diélectrique lors des changements de phases dans les corps polaires.

R. Freymann (Rennes) .... Etude des changements de phases par l'examen des propriétés diélectriques.

DISCUSSION GÉNÉRALE.

VII. - CINÉTIQUE ET CHANGEMENTS DE PHASES DANS LES SOLIDES.

N. V. Agueev (Moscou) .... La loi périodique de Mendéléev et la nature des phases métalliques.

I. I. Kornilov (Moscou) .... La vitesse des changements de phases des systèmes en état de non-équilibres en fonction de leur composition.

DISCUSSION GÉNÉRALE.

VIII. - FERROMAGNÉTISME ET POINTS PHÉNOMÈNES ÉLECTRONIQUES.

L. Neel (Grenoble) .... Les points de transition magnétique.

A. Michel (Lille) .... Passage à l'état paramagnétique des ferromagnétiques microcristallins.

F. Trombe et M. Foex (C.N.R.S.) .... Les transformations du cérium métallique.

I. Estermann et S. A. Friedberg (Pittsburgh). Contributions électroniques à la chaleur spécifique du semi-conducteur germanium.

A. Michels et P. Van Meurs (Amsterdam) .. Influence de la pression sur les phénomènes ferroélectriques dans les céramiques au barium-titanate de strontium.

R. Forrer (Strasbourg) .... Interactions électroniques et stabilité thermique de la phase cristalline.

DISCUSSION GÉNÉRALE.

IX. - FUSION.

F. E. Simon (Oxford) .... Quelques remarques sur la fusion.

M. Born (Edimbourg) .... Un nouveau point de vue sur la matière condensée.

C. Domb (Oxford) .... Quelques propriétés de la courbe de fusion.

G. Borelius (Stockholm) .... Sur la continuité de la transformation solide-liquide des métaux.

G. Bonfiglioli, A. Ferro, G. Montalenti (Turin) ..... Sur la théorie de la fusion des métaux.

G. Sutra (Paris) ..... Théorie des trous dans les liquides. Calcul de la chaleur de fusion et de la variation de volume lors de la fusion.

DISCUSSION GÉNÉRALE.

A. A. K. Al Mahdi et A. R. Ubbelohde (Belfast) ..... Le mécanisme de fusion du phénanthrène.

L. A. K. Staveley et D. N. Parham (Oxford). La compressibilité de la glace, du benzène solide et du cyclohexane solide à leur point de fusion.

M. Bruma, Mme R. Dalbert, M. Magat et Mme Reinisch (Paris) ..... Variation des propriétés diélectriques à la fusion.

DISCUSSION GÉNÉRALE.

X. - TRANSITIONS DANS LES CORPS AMORPHES.

R. Boyer (Midland, Michigan) ..... Transitions du second ordre dans les hauts polymères.

Mme Winter (Paris) ..... Formation et nature de l'état vitreux.

F. Horst-Muller (Marburg) ..... L'étirage à froid considéré comme un équilibre de deux « phases ».

N. N. Greenwood (Harwell) et R. L. Martin (Cambridge) ..... Discontinuité dans les propriétés physiques des liquides surfondus.

R. O. Davies (London) ..... Sur les soi-disant transitions du second ordre dans les milieux à relaxation.

DISCUSSION GÉNÉRALE.

XI. - TRANSITIONS DANS LES PHASES SUPERFICIELLES.

M. M. Doubinine (Moscou) ..... De la structure poreuse des adsorbants.

DISCUSSION GÉNÉRALE.

D. G. Dervichian (Paris) ..... Les phases superficielles et leurs transitions.

L. Saraga et I. Prigogine (Paris) ..... Stabilité et démixtion des solutions superficielles.

J. Guastalla (Paris) ..... Changements de phases dans les couches adsorbées aux surfaces libres liquides et aux interfaces solide-solution.

J. Glazer (Cambridge) ..... Une nouvelle façon de traiter quelques transformations de phases dans les couches monomoléculaires insolubles à l'interface eau-air.

M. Joly (Paris) ..... Transformations de différents ordres provoquées par l'écoulement dans les couches monomoléculaires.

DISCUSSION GÉNÉRALE.

COMPOSITION DU BUREAU ET DU CONSEIL

DE LA

SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE

POUR L'ANNÉE 1952-1953

Président .... M. A. DOGNON
Vice-Président .... M. P. LAFFITTE
Secrétaire Général ..... M. G. EMSCHWILLER
Secrétaire Adjoint ..... M. A. SAINT MAXEN
Trésorier .... M. M. CHATELET

MEMBRES DU CONSEIL

MM. G. ALLARD, J. CHEDIN, P. GIRARD, M. MAGAT, C. SADRON
MM. M. BONNEMAY, G. CHAMPETIER, J. FREJACQUES, M. LETORT, B. PULLMAN
Mme A. DOBRY-DUCLAUX
MM. R. ARDITTI, D. DERVICHIAN, A. LANDUCCI, M. PRETTRE

ANCIENS PRÉSIDENTS

MM. G. DARZENS, M. DE BROGLIE, A. MAYER, C. MAUGUIN, J. DUCLAUX, E. DARMOIS, R. DUBRISAY, R. WURMSER, E. BAUER, M. DELÉPINE, F. JOLIOT, E. FAURÉ-FREMIET, P. JOLIBOIS, J. TRÉFOUEL, P. JOB, R. AUDUBERT, M. ABRIBAT.

ANCIENS PRÉSIDENTS DÉCÉDÉS

MM. J. PERRIN, G. URBAIN, P. LANGEVIN, A. HALLER, A. COTTON, V. HENRI, H. MOUTON, L. LAPICQUE, C. MOUREU, A. JOB, H. COPAUX.

Les réunions de la Société de Chimie Physique ont lieu les 2e et 4e mercredis de chaque mois, pendant la durée de l'année universitaire, à 17 heures, dans l'Amphithéâtre du Laboratoire de Chimie Physique de la Faculté des Sciences, 11, rue Pierre-Curie, Paris (Ve). Les communications y sont toujours suivies de discussions. Il est fait appel pour des conférences à des Savants et Professeurs de province et de l'étranger.

La correspondance intéressant la Société doit être adressée au Secrétaire Général, G. EMSCHWILLER, École de Physique et de Chimie, 10, rue Vauquelin, Paris (Ve).

REVUE D'OPTIQUE
THÉORIQUE ET INSTRUMENTALE

Publication mensuelle
faite sous les auspices de

L'INSTITUT D'OPTIQUE THÉORIQUE ET APPLIQUÉE

Président du Comité de Rédaction :

M. CABANNES
Professeur à la Sorbonne
Doyen de la Faculté des Sciences de Paris
Membre de l'Académie des Sciences

MEMOIRES SCIENTIFIQUES — PRÉSENTATION D'APPAREILS
BIBLIOGRAPHIES — INFORMATIONS

Abonnement pour un an :

France et Colonies : **2.000 francs** — Pays étrangers : **2.500 francs.**

3 et 5, Boulevard Pasteur — PARIS (15e)

Téléphone : Ségur **28-26** et **28-27** Chèques postaux : Paris 381-78

COLLOQUE DE CHIMIE ORGANIQUE

Dans le cadre de ses colloques nationaux, le Centre National de la Recherche Scientifique, sur proposition de la Section de Chimie Organique et avec l'appui de la Section de Chimie-Physique, organise un Colloque consacré à :

la cinétique homogène liquide des réactions organiques.

Il aura lieu à Strasbourg, les 11, 12 et 13 mai 1953 et comportera une vingtaine d'exposés faits par des chimistes organiciens et des physico-chimistes.

Pour tous renseignements, s'adresser à M. Kirrmann, Institut de Chimie, rue Gœthe, Strasbourg.

LE DEUXIÈME CONGRÈS INTERNATIONAL DE RHÉOLOGIE

se tiendra à St Hilda College, Oxford, du 26 au 31 juillet 1953.

Le programme comprend un certain nombre de conférences (sur invitation), des exposés et une discussion sur l'Organisation Internationale de la Rhéologie.

Les personnes désireuses de participer au Congrès sont priées de se mettre aussitôt que possible en rapport avec le secrétaire général :

Prof. Dr. G. W. Scott-Blair
The University, Reading (Angleterre).

TABLES DE CONSTANTES

UNION INTERNATIONALE DE CHIMIE

Vient de paraître :

TABLES DE CONSTANTES SÉLECTIONNÉES

5. - **ATLAS DES LONGUEURS D'ONDES CARACTÉRISTIQUES DES BANDES D'ÉMISSION ET D'ABSORPTION DES MOLÉCULES DIATOMIQUES** (suite du N° 4 des Constantes Sélectionnées), par R.-F. BARROW, A.-D. CAUNT, A.-R. DOWNIE, R. HERMAN, E. HULDT, A. McKELLAR, E. MIESCHER, B. ROSEN et K. WIELAND. Rédaction générale : B. ROSEN. - 389 p. **5.600 fr.**

Déjà parus dans la même collection :

1. - **LONGUEURS D'ONDE D'ÉMISSIONS X ET DES DISCONTINUITÉS D'ABSORPTION X,** par Y. CAUCHOIS et H. HULUBEI, 1947. — Hors-texte : 4 planches dépliantes comportant 7 tableaux à double entrée « Eléments-Longueurs d'onde » .... **1.200 fr.**

2. - **PHYSIQUE NUCLÉAIRE,** établi par R. GRÉGOIRE, sous la direction de F. JOLIOT et I. CURIE, 1948. — Hors-texte : Tableau des noyaux stables et radioactifs, en 5 couleurs ; 13 courbes « Parcours-Energie », « Coefficients d'absorption massique-Energie » .... **1.800 fr.**

3. - **POUVOIR ROTATOIRE MAGNÉTIQUE (EFFET FARADAY),** par R. de MALLEMANN. — **EFFET MAGNÉTO-OPTIQUE DE KERR,** par F. SUHNER, 1951 .... **1.500 fr.**

4. - **DONNÉES SPECTROSCOPIQUES CONCERNANT LES MOLÉCULES DIATOMIQUES,** établi par B. ROSEN, 1951 .... **4.800 fr.**

Tirages à part :

TABLEAU DES NOYAUX STABLES ET RADIOACTIFS .... 120 fr.

COURBES « Parcours - Energie », « Coefficient d'absorption massique - Energie » ...... 240 fr.

S'adresser : 18, rue Pierre-Curie, **PARIS (Ve)**

EFFETS HYPSOCHROMES NATURELS PAR SUBSTITUTION PHÉNYLIQUE

par MM. B. PULLMAN, G. BERTHIER et Mme J. BAUDET
(Institut du Radium, 11, rue Pierre-Curie, Paris Ve)

Manuscrit reçu le 3-12-52

RÉSUMÉ

Le phényl-2 azulène et le phényldibenzoheptafulvène manifestent, exceptionnellement, un effet hypsochrome naturel par rapport aux molécules non phénylées. On montre qu'un tel effet hypsochrome par phénylation ne peut se produire que dans les hydrocarbures non alternants, car il est lié au déplacement de charges produit par la fixation du phényle, déplacement qui ne peut avoir lieu que dans ce type d'hydrocarbures. Quand on tient compte des modifications qu'il convient d'apporter aux intégrales coulombiennes des différents carbones en raison du déplacement des charges provoqué par la phénylation, on peut rendre compte correctement par la méthode des orbitales moléculaires de l'existence des effets hypsochromes signalés. Il a été vérifié que le même procédé rend compte également des effets bathochromes usuels observés dans des composés apparentés, tels que le phényl-1 azulène ou le phényldibenzofulvène. Une note complémentaire précise l'effet du phényle sur la distribution des charges dans les hydrocarbures non alternants et discute la signification des polarisabilités mutuelles entre atomes dans ce groupe de corps.

Il est généralement admis qu'en l'absence de facteurs stériques susceptibles de perturber la planéité de la molécule, la substitution d'un phényle sur un hydrocarbure conjugué produit toujours un déplacement bathochrome de la bande d'absorption la plus proche du visible λ_{max} [1]. Toutefois, on a trouvé récemment deux cas dans lesquels une telle substitution produit un déplacement hypsochrome de λ_{max} ; ce sont : *a)* la substitution d'un phényle sur la position 2 de l'azulène (I) qui déplace λ_{max} de 697 $m\mu$ à 687 $m\mu$ [2], *b)* la substitution d'un phényle sur le carbone extracyclique du dibenzoheptafulvène (II) qui déplace λ_{max} de 296 $m\mu$ à 284 $m\mu$ [3].

Aucun effet stérique ne pouvant être invoqué pour expliquer ce phénomène, il est clair qu'il s'agit là d'un *effet hypsochrome naturel*, c'est-à-dire, selon la définition que nous en avons donné antérieurement [4], d'un déplacement hypsochrome de λ_{max} dû uniquement aux particularités de la structure électronique des composés envisagés et indépendant des interférences stériques. Cet effet s'apparente donc aux effets similaires observés récemment dans certains dérivés méthylés de l'azulène [5] et des fulvènes [6].

Pour la compréhension du phénomène, il est utile de signaler que deux composés voisins des hydrocarbures précédents manifestent au contraire l'effet bathochrome usuel ; ce sont le phényl-1 azulène qui absorbe vers 735 $m\mu$ [2], *b)* le phényldibenzofulvène (III, R = Ph) qui absorbe vers 326 $m\mu$ alors que le dibenzofulvène lui-même (III, R = H) n'absorbe qu'à 312 $m\mu$ [6].

L'étude du phénomène, que nous avons effectuée par la méthode des orbitales moléculaires, nous a conduit aux résultats suivants :

1) Quand les calculs sont effectués dans l'approximation classique de la méthode (même intégrale d'échange sur toutes les liaisons C-C, même intégrale coulombienne pour tous les atomes de C), ils indiquent que la substitution phénylique devrait produire dans tous les cas un déplacement bathochrome de λ_{max}, quel que soit l'hydrocarbure sur lequel s'effectue la substitution (*). Ce résultat se conserve encore si l'on introduit des variations dans la valeur des différentes intégrales d'échange de manière à tenir compte de la longueur des liaisons.

(*) Une démonstration générale de ce résultat, dans le cas des hydrocarbures alternants, a été donnée par Dewar [8].

3 4 5 2 6 1 8 7 — CH R — CH R

I II III

Toutefois, on sait que l'approximation classique, très satisfaisante pour l'étude des hydrocarbures alternants (hydrocarbures conjugués éthyléniques et benzéniques), l'est beaucoup moins pour l'étude des hydrocarbures non alternants (hydrocarbures conjugués comportant des cycles à nombre impair de côtés). Cet état de choses est lié à la différence dans la distribution des charges électriques dans ces deux groupes de composés. Comme les effets hypsochromes naturels par substitution phénylique n'ont été observés expérimentalement que dans le groupe des composés non alternants, il paraissait probable que le désaccord entre la théorie et l'expérience était dû à une insuffisance de l'approximation classique pour ce groupe de corps. Une étude plus perfectionnée de ces composés était donc nécessaire.

2) La différence essentielle entre les hydrocarbures alternants et non alternants, et aussi entre les dérivés phénylés de ces deux catégories de molécules, consiste en une distribution différente des charges électriques [7]. Les hydrocarbures alternants possèdent en effet dans l'état fondamental une charge électrique unitaire (en électrons π) sur tous leurs atomes de carbone ; comme la fixation d'un phényle sur un tel hydrocarbure n'en modifie pas le caractère alternant, les charges électriques restent unitaires dans le dérivé phénylé. Au contraire, les hydrocarbures non alternants présentent des charges électriques différentes, en général, de l'unité et possèdent même, quand l'arrangement géométrique ne s'y oppose pas, un moment dipolaire mesurable ; aussi la fixation d'un phényle sur un hydrocarbure de cette catégorie provoque-t-elle d'une part une modification de la distribution des charges dans l'hydrocarbure, et d'autre part un mouvement de charges à l'intérieur du substituant phényle. De plus, la direction du déplacement des charges du phényle dépend de la distribution des charges dans l'hydrocarbure sur lequel la substitution est faite, et même plus précisément de la charge initiale du carbone substitué. Ainsi, dans le dibenzoheptafulvène, les charges ont tendance à quitter le cycle pour se concentrer sur le carbone extracyclique ; fixé sur ce dernier, le phényle profite de cette tendance et accuse dans l'ensemble un gain de charges. Par contre, dans le dibenzofulvène, les charges ont tendance à se concentrer sur le cycle au détriment du carbone extracyclique et, fixé sur ce dernier, le phényle perd également des charges. Une telle variété dans l'action du phényle peut même se manifester pour deux positions différentes d'un même hydrocarbure non alternant : dans l'azulène par exemple, un phényle fixé en 2 gagne des charges, alors qu'il en cède, fixé en 6. L'ensemble du phénomène est illustré pour les molécules étudiées ici par les diagrammes de la figure 1.

Le phényle se présente donc dans l'ensemble comme un substituant assez particulier, qu'on pourrait nommer substituant *neutre*, du fait qu'il peut manifester selon les cas un effet mésomère positif (transfert de charges vers l'hydrocarbure), un effet mésomère négatif (drainage de charges au détriment de l'hydrocarbure), ou aucun effet de ce genre (*). Une étude théorique plus générale du phénomène est donnée dans le complément.

3) Le procédé que nous avons employé pour perfectionner nos calculs relatifs aux composés non alternants de manière à tenir compte de la distribution non uniforme des charges, consiste à supposer que l'intégrale coulombienne α_i du i^{me} carbone est une fonction connue de la charge nette $\Delta q_i = 1 - q_i$ qu'il porte ; d'après Wheland et Mann [9], on posera par exemple :

$$\alpha_i = \alpha_0 + \delta_i \beta \qquad (1)$$

avec :

$$\delta_i = k \Delta q_i \qquad (2)$$

k étant un coefficient de proportionnalité choisi de manière à obtenir une répartition de charges électriques satisfaisantes, en accord notamment avec le moment dipolaire expérimental, et on procédera par itérations successives à partir de la répartition de charges calculée dans l'hypothèse $k = 0$. Dans ce mode de calcul, l'approximation qui consiste à prendre pour toutes les intégrales coulombiennes la même valeur α_0 (approximation $k = 0$), joue un rôle particulier, puisque c'est elle qui détermine la grandeur des paramètres δ_i introduits au départ dans les calculs. Si l'on suppose en outre qu'une telle méthode donne lieu à une suite d'itérations convergentes, on peut même considérer que les charges nettes Δq_i correspondant à cette approximation représentent la limite supérieure de la valeur exacte qu'il conviendrait d'attribuer à ces paramètres, puisque leur emploi a précisément pour but de réduire la grandeur du transfert intramoléculaire de charges obtenu initialement. Nous n'avons pas tenu compte des variations éventuelles des intégrales d'échange en fonction de la longueur des liaisons, car ce perfectionnement des calculs ne saurait modifier l'aspect général de nos résultats.

(*) On remarquera que d'une façon générale, la classification des substituants donnée par l'école anglaise : substituants manifestant un effet $\pm$ M, $\pm$ I, etc..., n'est valable que pour les substitutions qui ont lieu sur les noyaux benzéniques. Il se peut qu'elle doive subir des modifications dans le cas de substitutions intéressant des noyaux à nombre impair de côtés, où la direction de certains effets peut changer. Le cas du phényle n'est que le plus significatif, parce que ce substituant paraît être particulièrement sensible à l'influence de l'hydrocarbure sur lequel il est fixé.

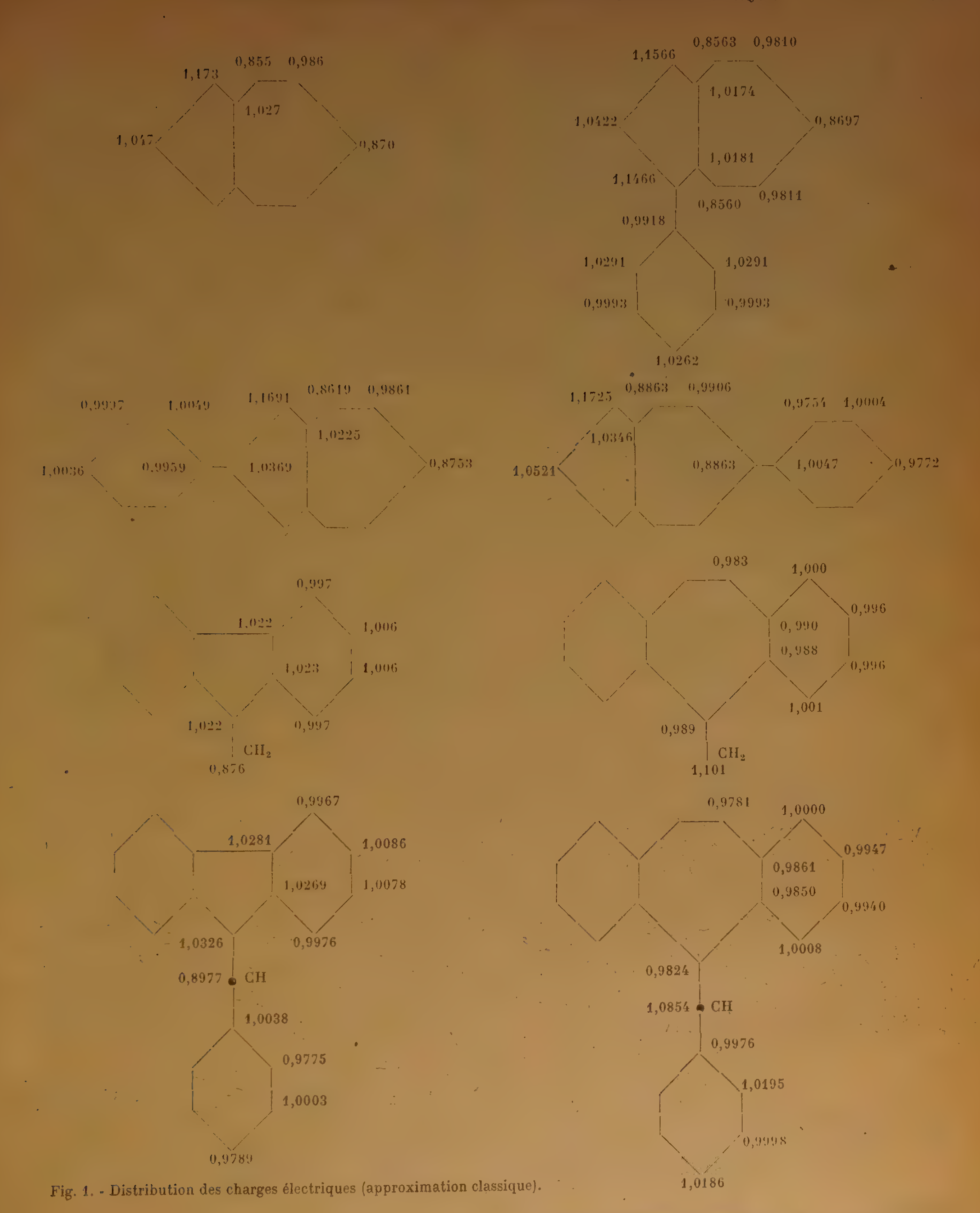


Fig. 1. - Distribution des charges électriques (approximation classique).

Pour traduire l'effet du mouvement de charges provoqué par la fixation d'un phényle sur un hydrocarbure non alternant, on peut être tenté, à première vue, d'employer un procédé plus simple, consistant à modifier uniquement l'intégrale coulombienne du carbone portant le phényle, le sens et la grandeur de la modification à introduire étant déterminés par la direction et la grandeur du déplacement des charges dû au phényle. C'est en effet le procédé imaginé par WHELAND et PAULING en 1935 [10] pour l'étude de l'effet des substituants et utilisé largement depuis [1]. Mais ce procédé s'adapte assez mal au cas des dérivés phénylés qui nous intéressent, car la modification ne résulte pas, comme à l'ordinaire, de différences d'électronégativité dont la conséquence est un effet inductif de signe, sinon de valeur absolue, connu *a priori* ; de plus, la complexité du réarrangement des charges indiqué par la figure 1, surpasse celle que produit, en général, un substituant polaire placé sur un hydrocarbure benzénique et risque de ne pas être représenté correctement par l'introduction d'un seul paramètre.

4) En pratique, les connaissances théoriques actuelles ne permettant pas de déterminer au départ la meilleure valeur du coefficient k, nous n'avons pas cherché ici à effectuer le cycle complet d'itérations exigé par la méthode de WHELAND-MANN, mais nous nous sommes bornés à un calcul de perturbations sur les niveaux d'énergie E_j^o correspondant à la plus longue bande d'absorption dans l'approximation $k = 0$:

$$E_j = E_j^o + \sum_i c_{ri}^2 \, \delta_i \, \beta \qquad (3)$$

(c_{ri} étant le coefficient de l'orbitale atomique φ_i dans l'orbitale moléculaire Ψ_j^o). Ce procédé représente d'ailleurs assez bien en général les variations des niveaux d'énergie à la suite des différentes itérations. Les résultats qu'on peut obtenir pour k = 0, 1, 2, 3 sont indiqués dans le tableau I.

l'ensemble des données disponibles pour les dérivés phénylés des hydrocarbures non alternants est réalisé. Conformément aux effets hypsochromes observés dans le phényl-2 azulène et le phényldibenzoheptafulvène, on obtient bien une augmentation de l'énergie de la transition $N \rightarrow V_1$, responsable de la plus longue bande d'absorption, quand on fixe un phényle sur la position 2 de l'azulène ou la position extracyclique du dibenzoheptafulvène ; il en est de même pour le phényl-6 azulène, encore inconnu, qui devrait donc manifester un effet hypsochrome par rapport à l'azulène. Au contraire, le phényl-1 azulène et le phényldibenzofulvène présentent la diminution habituelle de l'énergie $N \rightarrow V_1$.

Le fait que la valeur de k permettant de retrouver les effets hypsochromes naturels se situe aux environs de 3, n'est pas incompatible avec les renseignements qu'on peut tirer de calculs connexes, notamment de ceux relatifs aux moments dipolaires de l'azulène [11], qui mettent en évidence l'insuffisance de la valeur $k = 1$ (même conjuguée avec des variations d'intégrales d'échange) pour amener l'accord du moment dipolaire théorique avec le moment expérimental.

Dans le cas particulier des dérivés de l'azulène, qui forment la série la plus homogène, on peut vérifier quantitativement les indications de la théorie en identifiant l'énergie de transition théorique de l'azulène non substitué avec la fréquence observée expérimentalement (14.350 cm^{-1}) et en reportant le γ spectroscopique des singulets ainsi obtenu dans les phénylazulènes. On trouve alors pour $k = 3$ une énergie de transition égale à 14.100 cm^{-1} dans le phényl-1 azulène (ν_{exp} = 13.550 cm^{-1}) et à 14.700 cm^{-1}

TABLEAU I

Composés	$m = \frac{E - \alpha}{\gamma}$ Plus haute orbitale occupée				Plus basse orbitale libre				Energie de la transition $N \rightarrow V_1$ (en unités γ)			
k =	0	1	2	3	0	1	2	3	0	1	2	3
Azulène	0,4264	0,3415	0,2566	0,1717	— 0,4449	— 0,3475	— 0,2501	— 0,1527	0,8713	0,6890	0,5067	0,3244
Phényl-1 azulène	0,3461	0,2870	0,2278	0,1686	— 0,4432	— 0,3454	— 0,2476	— 0,1497	0,7893	0,6324	0,4754	0,3183
Phényl-2 azulène	0,4264	0,3438	0,2612	0,1785	— 0,4069	— 0,3225	— 0,2382	— 0,1538	0,8333	0,6663	0,4994	0,3323
Phényl-6 azulène	0,4264	0,3385	0,2506	0,1627	— 0,3591	— 0,2994	— 0,2396	— 0,1799	0,7855	0,6379	0,4902	0,3426
Dibenzoheptafulvène	0,3287	0,3057	0,2827	0,2597	— 0,5770	— 0,5655	— 0,5540	— 0,5425	0,9057	0,8712	0,8367	0,8022
Phényldibenzoheptafulvène	0,2670	0,2517	0,2365	0,2212	— 0,5560	— 0,5707	— 0,5854	— 0,6001	0,8230	0,8224	0,8219	0,8213
Dibenzofulvène	0,5508	0,5796	0,6084	0,6372	— 0,4819	— 0,4345	— 0,3871	— 0,3397	1,0327	1,0141	0,9955	0,9769
Phényldibenzofulvène	0,4512	0,4620	0,4729	0,4837	— 0,3543	— 0,3302	— 0,3060	— 0,2819	0,8055	0,7922	0,7789	0,7656

On voit en examinant les résultats du tableau I que l'introduction des variations d'intégrales coulombiennes selon le procédé indiqué plus haut tend à rapprocher les prédictions théoriques de l'expérience, et que pour k voisin de 3, un accord complet avec

dans le phényl-2 azulène (ν_{exp} = 14.550 cm^{-1}) ; dans le phényl-6 azulène, l'énergie de transition devrait être voisine de 15.100 cm^{-1}.

En résumé, trois conclusions générales peuvent donc être tirées de cette étude :

1) L'existence d'effets hypsochromes naturels par substitution phénylique est liée aux modifications des intégrales coulombiennes des atomes de carbone de la molécule. Ces modifications sont la conséquence d'un transfért interne de charges mobiles.

2) Une migration appréciable de charges sous l'effet d'une substitution phénylique n'ayant lieu que dans les hydrocarbures aromatiques non alternants, ces effets ne peuvent se produire que dans ce groupe de corps.

3) L'existence d'un déplacement hypsochrome de la plus grande longueur d'onde sous l'effet d'une substitution phénylique est apparemment indépendante de la direction du mouvement de charges induit par la substitution.

Complément : effet du phényle sur la répartition des charges des hydrocarbures non alternants.

Les résultats précédents, relatifs aux variations de charges produites par la fixation d'un phényle sur un hydrocarbure non alternant dans l'approximation $k = 0$, peuvent être présentés sous une forme plus précise à l'aide des expressions analytiques définissant la charge électrique q_n dans la méthode des orbitales moléculaires :

$$q_n = 1 - \frac{1}{\pi_i} \oint \frac{\Delta_{nn}(z)}{\Delta(z)}\, dz \tag{4}$$

relation dans laquelle $\Delta(z)$ et $\Delta_{nn}(z)$ représentent respectivement le déterminant séculaire du système étudié et le mineur relatif à l'élément nn pour la variable complexe z [12]. Dans le cas d'une molécule R-S, formée de deux groupements R et S conjugués linéairement, on peut écrire :

$$\Delta = \mathrm{R\,S} - \beta_{rs}^2\, \mathrm{R}_{rr}\, \mathrm{S}_{ss} \tag{5}$$

et pour un atome n appartenant à S :

$$\Delta_{nn} = \mathrm{R\,S}_{nn} - \beta_{rs}^2\, \mathrm{R}_{rr}\, \mathrm{S}_{sn,sn} \tag{6}$$

expressions dans lesquelles R et S sont les déterminants séculaires relatifs aux groupements R et S isolés et β_{rs} l'intégrale d'échange affectée à la liaison reliant l'atome r de R à l'atome s de S. Or, on peut obtenir des renseignements sur la structure électronique du système R-S en fonction de celle des systèmes R et S isolés, en considérant approximativement le second membre $\beta_{rs}^2\, \mathrm{R}_{rr}\, \mathrm{S}_{ss}$ de la relation 5 comme une perturbation du premier ordre effectuée sur R et S [13] [14]. En développant en série de Taylor par rapport à β_{rs}^2 on trouve pour la charge q'_n de l'atome n dans l'hydrocarbure R-S :

$$q'_n = 1 - \frac{1}{\pi_i} \oint \frac{\mathrm{S}_{nn}}{\mathrm{S}} - \beta_{rs}^2\, \frac{\mathrm{R}_{rr}\, \mathrm{S}_{sn}^2}{\mathrm{R\,S}^2}\, dz \tag{7}$$

Dans la relation (7), la quantité :

$$q_n = 1 - \frac{1}{\pi_i} \oint \frac{\mathrm{S}_{nn}}{\mathrm{S}}\, dz \tag{8}$$

représente la charge de l'atome n dans le système S isolé, de telle sorte que la variation de charge dq_n provoquée par la réunion de R et S, a pour valeur au premier ordre :

$$dq_n = q_n - q'_n = - \frac{1}{\pi_i} \oint \beta_{rs}^2\, \frac{\mathrm{R}_{rr}\, \mathrm{S}_{sn}^2}{\mathrm{R\,S}^2}\, dz \tag{9}$$

Cette variation est nulle dans le cas où R et S sont des systèmes conjugués alternants, car $\mathrm{R}_{rr}\, \mathrm{S}_{sn}^2/\mathrm{RS}^2$ est alors une fonction impaire de z [15]. Si R est un hydrocarbure non alternant, dq_n n'est plus nul et la formule 9 pourrait servir à calculer numériquement la variation de charge subie par les différents carbones du phényle S, mais comme le facteur $\mathrm{S}_{sn}^2/\mathrm{S}^2$ reste le même pour tous les hydrocarbures R quand on considère une position donnée du phényle, il est plus avantageux de chercher à l'aide des répartitions de charge obtenues directement par résolution des équations séculaires, si l'on peut établir une certaine corrélation entre dq_n et la charge nette :

$$\Delta q_r = \frac{1}{\pi_i} \oint \frac{\mathrm{R}_{rr}}{\mathrm{R}}\, dz \tag{10}$$

de l'atome r dans l'hydrocarbure R isolé [16]. De la même façon, comme le facteur $\mathrm{R}_{rr}/\mathrm{R}$ reste le même pour toutes les positions d'un groupement phényle fixé sur un hydrocarbure donné R, on est conduit à rechercher s'il existe dans chaque composé une corrélation entre dq_n et la polarisabilité de l'atome n par le point d'attache s du phényle sur R ;

$$\pi_{s,n} = \frac{1}{\pi} \oint \frac{\mathrm{S}_{sn}^2}{\mathrm{S}^2}\, dz \tag{11}$$

Le tableau II montre effectivement une corrélation assez étroite dans les composés étudiés ici entre les variations de charge qui apparaissent sur le phényle et la charge électrique du carbone auquel on fixe le phényle : placé sur une position initialement chargée ($\Delta q_r < 0$), le phényle prend une charge négative importante en *ortho* et *para*, et une charge positive faible en *méta* et au point d'attache s ; au contraire, si le phényle est placé sur une position initialement déchargée ($\Delta q_r > 0$), la répartition des charges se trouve inversée. En outre, l'effet produit est d'autant plus accentué que le phényle est placé sur une position dont la charge est initialement plus éloignée de l'unité. Il est clair que cette alternance

TABLEAU II

Composés	Δq_r	dq_{ortho}	dq_{para}	dq_{meta}	dq_s
Phényl-1 azulène	— 0,1728	— 0,0291	— 0,0262	0,0007	0,0082
Phényl-2 azulène	— 0,0466	— 0,0049	— 0,0036	0,0003	0,0041
Phényl-6 azulène	0,1300	0,0246	0,0228	— 0,0004	— 0,0047
Phényldibenzofulvène	0,124	0,0225	0,0211	— 0,0003	— 0,0038
Phényldibenzoheptafulvène	0,101	— 0,0195	— 0,0186	. 0,0002	0,0024
$\pi_{s,n} \times \beta$ (benzène)		— 0,1574	— 0,1018	0,0092	0,3981

des charges apparues dans chaque cas sur le phényle est à rapprocher de l'alternance des polarisabilités mutuelles $\pi_{s,n}$ du phényle isolé (benzène).

Dans l'ensemble, on peut donc dire que le sens et la grandeur des déplacements de charges affectant un radical phényle placé sur un hydrocarbure non alternant, résultent directement de la valeur initiale de la charge électrique du carbone sur lequel la substitution est faite, au moins quand il s'agit comme ici d'hydrocarbures dans lesquels le transfert des charges s'effectue à l'origine dans une direction bien déterminée.

On peut se demander également si l'on peut trouver une corrélation entre les caractéristiques de structure d'un hydrocarbure non alternant et les variations de charge que provoque sur lui la fixation d'un phényle. En intervertissant dans les relations (5) à (9) le rôle de l'hydrocarbure de base et du substituant, on est alors conduit à examiner l'éventualité d'une corrélation entre les variations de charge :

$$dq_r = -\frac{1}{\pi_i} \oint \beta_{rs}^2 \frac{S_{ss}}{S} \frac{R_{rn}^2}{R^2} dz \qquad (12)$$

et les polarisabilités mutuelles :

$$\pi_{r,n} = \frac{1}{\pi} \oint \frac{R_{rn}^2}{R} dz \qquad (13)$$

de l'atome n par le point d'attache r du phényle dans l'hydrocarbure R isolé.

L'examen des résultats obtenus pour les phénylazulènes (diagrammes de la fig. 1) montre qu'une telle corrélation n'existe certainement pas toujours. Ces diagrammes indiquent en effet que la fixation d'un phényle sur l'azulène provoque très généralement une diminution des charges nettes Δq_r des différents carbones (*), alors que les valeurs des polarisabilités mutuelles $\pi_{r,n}$ relatives à une position donnée r suggèrent plutôt une augmentation de Δq_r sur certains atomes et une diminution de Δq_r sur d'autres, en raison de la présence nécessaire de termes positifs et négatifs dans chaque série de polarisabilités $\pi_{r,n}$ (cf. tableau III).

(*) En particulier, la diminution de la charge nette Δq_3 portée par le carbone 3 quand on passe de l'azulène au phényl-2 azulène puis au phényl-1 azulène, peut être considérée comme vérifiée expérimentalement par la diminution parallèle de la basicité [17], car la basicité relative des différents azulènes est déterminée par la variation d'énergie résultant de la fixation d'un proton en 3 [18], qui est d'autant plus facile que la charge électrique y est plus grande.

TABLEAU III

Polarisabilités mutuelles entre atomes dans l'azulène ($\pi_{r,n} \times \beta$)

	$r = 1$	2	4	5	6	9
$n = 1$	0,422	— 0,148	— 0,002	— 0,052	0,001	— 0,113
2	— 0,148	0,416	— 0,047	0,001	— 0,047	0,016
3	— 0,012	— 0,148	0,022	— 0,062	0,001	— 0,057
4	— 0,002	— 0,054	0,433	— 0,158	0,003	— 0,035
5	— 0,052	0,001	— 0,158	0,439	— 0,139	— 0,002
6	0,001	— 0,047	0,003	— 0,139	0,424	— 0,054
7	— 0,062	0,001	— 0,065	0,015	— 0,139	0,022
8	0,022	— 0,054	— 0,039	— 0,065	0,003	— 0,105
9	— 0,113	0,016	— 0,035	— 0,002	— 0,054	0,357
10	— 0,056	0,016	— 0,105	0,022	— 0,054	— 0,029

Dans le cas particulier des charges, l'absence de relation explicite entre les variations de Δq_r et les caractéristiques de structure de l'hydrocarbure R isolé, s'explique facilement si l'on admet que la relation (12) impose en réalité une corrélation entre dq_n et l'ensemble des grandeurs figurant formellement dans l'intégrale, car l'une d'entre elles — celle qui correspond à la charge nette portée par l'atome s dans le phényle isolé — est identiquement nulle. Mais cet état de choses est lié plus généralement aux difficultés qui apparaissent, quand on se propose d'utiliser les caractéristiques de structure d'un hydrocarbure non alternant pour prévoir celles d'un composé apparenté, par exemple à l'aide d'un procédé de perturbation du premier ordre [14]. On sait par exemple que dans les hydrocarbures alternants, l'autopolarisabilité $\pi_{r,r}$ détermine à peu près complètement le comportement de l'hydrocarbure R à l'égard des modifications structurales qu'on peut envisager sur l'atome r, en ce sens qu'elle définit le pouvoir de conjugaison de la position r, non seulement dans R, mais encore dans l'ensemble des hydro-

carbures alternants ([13]). Ainsi, l'énergie de conjugaison d'un hydrocarbure R-S composé de deux groupements R et S, est donnée par l'expression :

$$-\mathcal{R} \simeq \beta_{rs}\, p_{rs} \simeq k\, \beta_{rs}^2 \left\{ (\pi_{r,r})_R\, (\pi_{s,s})_S \right\}^{1/2} \qquad (14)$$

où p_{rs} est l'indice de la liaison r-s dans R-S, $(\pi_{r',r})_R$ et $(\pi_{s',s})_S$ les autopolarisabilités des atomes r et s dans R et S respectivement, et k un facteur de proportionnalité. Le tableau IV montre que la validité de cette expression s'étend difficilement aux phénylazulènes.

Tableau IV

Composés	$\mathcal{R} \times \beta^{-1}$	p_{rs}	$\pi_{r,r} \times \beta$
Phényl-1 azulène.......	0,413	0,396	0,422
Phényl-2 azulène.......	0,393	0,378	0,416
Phényl-6 azulène.......	0,407	0,391	0,424

On est conduit à des remarques très analogues en comparant les autopolarisabilités de l'azulène avec les énergies de polarisation calculées par Brown ([19]). En se limitant au cas des polarisabilités mutuelles, on peut donc dire que la portée générale des conclusions, auxquelles on peut parvenir en utilisant ces grandeurs, est beaucoup plus restreinte que l'exemple des hydrocarbures alternants ne le laisse à penser. Une telle situation n'est sans doute pas sans rapports avec la présence dans l'expression mathématique des polarisabilités mutuelles des hydrocarbures non alternants, de termes correspondant aux orbitales moléculaires non occupées (termes qui se trouvent éliminés dans le cas des hydrocarbures alternants), alors que les propriétés auxquelles on voudrait les rattacher font intervenir seulement les orbitales moléculaires occupées dans l'état fondamental de l'hydrocarbure étudié.

BIBLIOGRAPHIE

(1) Pour une discussion plus détaillée et des exemples, voir B. Pullman et A. Pullman. — *Les théories électroniques de la Chimie organique*, Masson éditeur, Paris 1952, chapitre VIII.

(2) Pl. A. Plattner, R. Sandrin et S. Wyss. — *Helv. Chim. Acta*, 1946, **29**, 1604.

(3) E. D. Bergmann, E. Fischer, D. Ginsburg, Y. Hirshberg, D. Lavie, M. Mayot, A. Pullman et B. Pullman. — *Bull. Soc. Chim.*, 1951, **18**, 684.

(4) A. Pullman et B. Pullman. — *Far. Soc. Disc.*, 1950, **9**, 46.

(5) Pl. A. Plattner et E. Heilbronner. — *Helv. Chim. Acta*, 1947, **30**, 910 ; B. Pullman, M. Mayot et G. Berthier. — *J. Chem. Phys.*, 1950, **18**, 257.

(6) E. D. Bergmann, G. Berthier, Y. Hirshberg, E. Lowenthal, B. Pullman et A. Pullman. — *Bull. Soc. Chim.*, 1951, **18**, 669.

(7) Cf. référence 1, chapitre VII.

(8) M. J. S. Dewar. — *J. Chem. Soc.*, 1950, 2329.

(9) G. W. Wheland et D. E. Mann. — *J. Chem. Phys.*, 1949, **17**, 264.

(10) G. W. Wheland et L. Pauling. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1935, **57**, 2086.

(11) A. Pullman et G. Berthier. — *C. R.*, 1948, **227**, 677 ; 1949, **229**, 561.

(12) C. A. Coulson et H. C. Longuet-Higgins. — *Proc. Roy. Soc.*, 1947, **A 191**, 39.

(13) Voir, par exemple, C. A. Coulson et H. C. Longuet-Higgins. — *Proc. Roy. Soc.*, 1948, **A 195**, 188.

(14) M. J. S. Dewar. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1952, **74**, 3341.

(15) Cf. C. A. Coulson et H. C. Longuet-Higgins. — *Proc. Roy. Soc.*, 1947, **A 192**, 16.

(16) Cf. C. A. Coulson et J. de Heer. — *Trans. Far. Soc.*, 1951, **47**, 681.

(17) Pl. A. Plattner, A. Furst, M. Gordon et K. Zimmermann. — *Helv. Chim. Acta*, 1950, **33**, 1910.

(18) E. Heilbronner et M. Simonetta. — *Helv. Chim. Acta*, 1952, **35**, 1049.

(19) R. D. Brown. — *Trans. Far. Soc.*, 1948, **45**, 984.

SUGGESTIONS SUR LES ASSOCIATIONS INTERCRISTALLINES DANS LE POLYTHÈNE

par J. J. POINT

Chercheur au Fonds-Halleux

(Laboratoire de Physique Interne des Matériaux de la Faculté Polytechnique de Mons)

Manuscrit reçu le 3-12-52

SOMMAIRE

On rappelle des faits expérimentaux connus sur le polythène en précisant plusieurs points. Les hypothèses explicatives proposées dans la littérature sont examinées et on présente une explication nouvelle basée sur la possibilité d'existence de mâcles dans le polythène.

I. FAITS EXPÉRIMENTAUX

1) Orientation des cristaux de polyéthylène en étirage à froid.

Lorsqu'on étire un haut polymère linéaire, on constate que les chaînes s'orientent progressivement dans la direction d'étirage. Ce n'est cependant pas le cas pour le polyéthylène.

Etirons un échantillon de polyéthylène à froid (température inférieure à 96° C) et modérément (allongement compris entre 20 et 300 %) et réalisons des diagrammes de diffraction de rayons X de fibre sur les échantillons étirés.

Les spectres de diffraction obtenus se présentent comme celui de la figure 1.

Les centres des deux arcs (200) et des quatre arcs (110) restent invariables dans les gammes d'étirage et de température envisagées (Brown, 1949). Les centres de ces arcs correspondent à une position des cristaux telle que le plan (011) soit normal à la direction d'étirage (Krimm, 1951).

Un *photométrage circonférentiel* des cercles de diffractions considérés nous a montré qu'on peut admettre que cette position est réellement une position préférentielle des cristaux, car la loi de distribution d'intensité de diffraction est sensiblement symétrique par rapport au centre des arcs.

Pour des étirages à froid plus poussés ou pour des étirages à chaud, la position préférentielle des cristaux correspond au parallélisme de l'axe d'étirage et de l'axe des macromolécules.

2) Orientation en laminage.

Quel que soit le mode d'élaboration du polythène étudié, et les conditions de laminage, nous avons toujours observé qu'au début du laminage, le plan (100) des cristaux tendait à se placer parallèlement au plan de laminage.

A un stade plus poussé de laminage, on trouve :

a) soit que tous les cristaux ont leur plan (100) parallèle au plan de laminage ;

b) soit que tous les cristaux ont un plan (110) parallèle au plan de laminage ;

c) soit que des cristaux ont leur plan (100), et les autres, un plan (110), parallèles au plan de laminage.

Dans tous les cas, les axes (001) sont parallèles à la direction de laminage.

3) Relaxation à chaud.

Un échantillon fortement étiré (axe 001 parallèle à l'axe d'étirage) porté à des températures comprises entre 100 et 110°, prend un retrait.

Durant ce retrait, le plan (010) reste parallèle à l'axe d'étirage et l'angle entre l'axe d'étirage et l'axe (001) croît de 0 à θ ; $0 < \theta < 90°$ (Brown, 1949).

On ne peut conclure de cela que les cristaux tournent autour de leur axe (010).

Ils peuvent, en effet, être animés d'un mouvement plus complexe, l'axe (010) tournerait lui-même autour de l'axe d'étirage.



Fig. 1. — Diagramme de fibre de polyéthylène étiré modérément à froid.

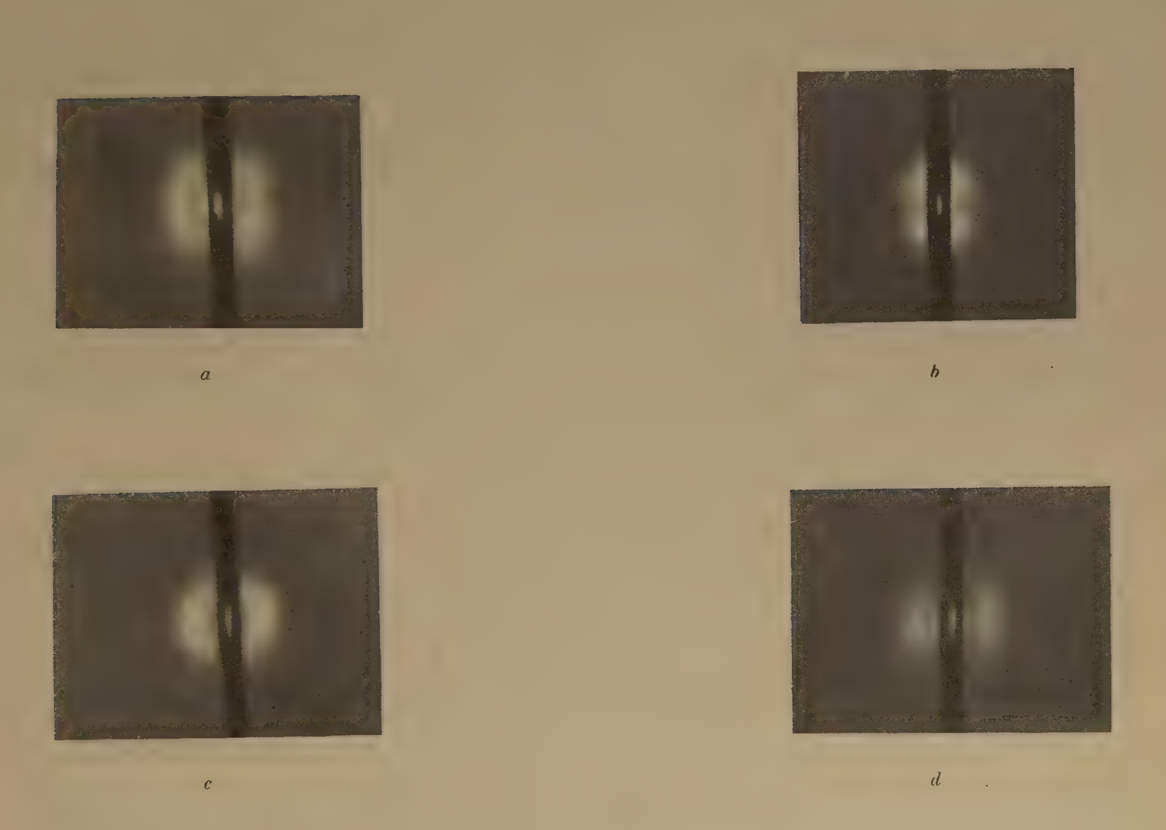


Fig. 2. — Diffraction aux petits angles par un échantillon laminé et légèrement relaxé (*a*, *b*, *c*) et par un échantillon laminé (*d*). Pour ces diagrammes, le faisceau primaire de R. X est respectivement parallèle à NN, AA, AA, AA et l'écran est parallèle à AA, NN, LL, NN.

Il y a cependant effectivement rotation autour de (010) comme nous l'ont montré des essais de relaxation sur des éprouvettes laminées.

Travaillant sur des échantillons dont les cristaux avaient leur plan (100) parallèle au plan de laminage, nous avons, en effet, constaté que la normale au plan (010) restait, quelle que soit la valeur de θ, située dans le plan de laminage et perpendiculaire à la direction de laminage.

4) **Diffraction aux petits angles.**

Les travaux de Smith et Meibohm ont montré qu'en irradiant des échantillons de polyéthylène étiré ou étiré et relaxé, on obtenait des spectres de diffractions aux petits angles présentant des maxima nets extraéquatoriaux (Smith et Meibohm, 1951).

Les travaux de Smith et Meibohm étaient réalisés sur des échantillons étirés, donc, présentant, du moins du point de vue de la texture d'orientation, une symétrie de révolution. Nous avons, au contraire, travaillé sur des échantillons laminés dans lesquels

l'axe (001) coïncidait avec l'axe de laminage LL, la normale à (100) coïncidait avec NN (normale au plan de laminage), et sur des échantillons laminés et relaxés (par chauffage) dans lesquels :

le plan (010) coïncide avec le plan LN et l'axe (001) fait un angle variable, mais bien déterminé pour chaque échantillon, avec LL.

Premiers résultats de l'étude.

Dans tous les échantillons examinés, on a trouvé que la densité dans l'espace réciproque était sensiblement nulle en dehors du plan passant par l'origine O parallèle à LN (fig. 2).

Les volumes, où la densité n'est pas nulle dans l'espace réciproque, se composent pour l'échantillon laminé et les échantillons faiblement relaxés :

a) de deux taches intenses (et de leurs symétriques par rapport à l'origine) situées dans le plan O L N. Les droites joignant ces taches à O font avec LL un angle 45° et diminuant quand le degré de relaxation croît ;

b) d'arcs circulaires ou elliptiques symétriques par rapport à LL et *ne coupant pas NN* (situés également dans O LN) et intérieurs aux taches signalées ci-dessus (non signalés par Smith et Meibohm).

Les distances correspondant à ces diffractions calculées en utilisant la formule de Bragg augmentent avec le degré de relaxation et diminuent en cas de réétirage.

En résumé, nos résultats sont qualitativement en accord avec les résultats de Smith et Meibohm, mais la relation qui existe entre les textures d'orientation aux grands et aux petits angles est mise en évidence.

La variation de d est tout à fait paradoxale si on cherche à interpréter d comme correspondant à une équidistance (*).

II. INTERPRÉTATION

1) **Hypothèses de Brown, et de Harsley et Nancarrow.**

L'existence d'un stade intermédiaire d'orientation lors de l'étirage à froid a suggéré les deux hypothèses suivantes :

a) *Hypothèse des plans de glissement* (Brown, 1949).

Une erreur sur la mesure de l'angle des axes (001) avec les axes d'étirage lors des essais d'étirage modéré à froid a conduit ces auteurs à l'interprétation de l'orientation observée lors de la première phase de l'étirage, comme due à un glissement le long des plans (0$\bar{1}$1).

Est-il logique de transposer l'hypothèse en adoptant un autre plan de glissement ?

On peut répondre que non :

α) parce que l'hypothèse d'un plan de glissement oblique par rapport aux axes des chaînes est contraire à ce que nous savons des liaisons dans les hauts polymères linéaires qui sont convalentes et secondaires et non pas métalliques ;

β) si on peut admettre que les efforts mis en jeu sont suffisants que pour rompre les liaisons primaires créant ainsi une dépolymérisation, on ne peut admettre qu'elles puissent se reformer. Or, l'étirage à froid conduit à une augmentation considérable de la ténacité du matériau, ce qui ne se produirait pas s'il impliquait sa dépolymérisation.

b) *Hypothèse d'équilibres thermodynamiques particuliers* (2).

Horsley et Nancarrow (1951) ont émis l'hypothèse que les mouvements des cristaux étaient dus à des causes thermodynamiques.

On ne peut invoquer contre cette hypothèse des arguments précis parce qu'elle est uniquement mor-

---

(*) Nous indiquons seulement ici les résultats de notre étude aux petits angles qui sont en rapport avec la suggestion développée ici. Un exposé détaillé de ce travail sera publié prochainement. Les essais ont été réalisés dans les laboratoires du Professeur A. Guinier au Conservatoire National des Arts et Métiers. Qu'il nous soit permis de remercier ici M. le Professeur A. Guinier et ses collaborateurs pour l'aide et les conseils reçus.

phologique et n'explique rien en fait. Nous remarquerons toutefois que, tous les polyéthylènes que nous avons pu examiner (impliquant des différences de taille des cristaux de proportions de matières cristallines et amorphes très différentes) montrent, dans une gamme très large de températures (ce qui implique de larges variations de toutes les constantes thermodynamiques du matériau), les phénomènes d'orientations décrits plus haut.

2) Hypothèses de la pseudomâcle.

a) *Idée de la mâcle.*

La stabilité et la constance de l'angle de 27° qui apparaît entre l'axe (001) et l'axe d'étirage nous ont conduits à imaginer le modèle suivant.

Un échantillon de polythène isotrope est constitué d'un assemblage isotrope de chaînes de cristaux mâclés. Dans chaque chaîne, les plans (100) de tous les cristaux sont parallèles à l'axe A de la chaîne et les axes (001) des cristaux font un angle de 27° avec l'axe de la chaîne (conditions 1 et 2).

b) *Rigueur des conditions de mâcles.*

Soient deux cristaux A et B unis par une mâcle ou, plus généralement, par épitaxie.

Les liaisons entre les atomes du cristal A et du cristal B voisins peuvent être par exemple ioniques, métalliques ou secondaires. Les conditions de mâcles sont alors assez lâches.

Dans le cas où ces liaisons sont des liaisons covalentes dirigées, les tolérances sur les distances et angles valenciels sont au contraire extrêmement faibles (condition 3).

Il doit donc exister peu d'exemples de cristaux qui sont ainsi liés, et, à ce jour, nous ne pensons pas qu'on en ait signalé.

Enfin, il faut tenir compte des empêchements stériques (condition 4).

c) *Description d'une mâcle proposée.*

Le traitement formel tout à fait général du problème de la recherche des mâcles possibles n'a pu être développé.

Si on admet que dans le plan de mâcle les rangées réticulaires ont, au signe près, les mêmes indices dans l'un et l'autre cristal, il n'existe qu'une seule mâcle répondant aux quatre conditions fondamentales.

Voici sa description :

Nous conservons les notations de Bunn (1939) pour les axes cristallographiques, mais nous changeons l'origine de la maille. Les coordonnées des carbones du motif deviennent :

$$(0,\ 0,\ 0)\ (-x,\ +y,\ \tfrac{1}{2})\ (-x+\tfrac{1}{2},\ \tfrac{1}{2},\ \tfrac{1}{2})\ (\tfrac{1}{2},\ \tfrac{1}{2}+y,\ 0)$$

avec : $x = 0{,}076\ a \qquad y = 0{,}130\ b$

L'orientation relative des réseaux est définie par :

$$\overline{a_2} = +\overline{a_1} \quad \overline{c_2} - \overline{b_2} = \overline{c_1} + \overline{b_1}$$

Les nœuds possibles du réseau sont définis par leur coordonnée vectorielle à partir de O.

$$\left.\begin{array}{l}\overline{g_1} = h_1\,\overline{a_1} + j_1\,\overline{b_1} + k_1\,\overline{c_1} \\ \overline{g_2} = h_2\,\overline{a_2} + j_2\,\overline{b_2} + k_2\,\overline{c_2}\end{array}\right\} \begin{array}{l} h_1, j_1, k_1\,;\ h_2, j_2, k_2 \text{ entier} \lesseqgtr 0 \\ j_1 > +k_1 \quad j_2 < -k_2\end{array}$$

Le plan (011) joue le rôle de plan de mâcle. L'axe des chaînes fait avec l'axe A un angle de 27° 10′ et les plans (100) des deux cristaux sont communs et parallèles à A.

Les angles et distances de valence sont respectés, même dans le plan de mâcle.

Remarquons qu'il convient d'appeler une telle association pseudomâcle. Du fait que des liaisons covalentes unissent des atomes des deux cristaux, les propriétés, et en particulier les conditions de formation de cette association, sont certainement très différentes des propriétés de la mâcle classique.

Une étude énergétique des conditions des mâcles serait intéressante à réaliser. Les énergies à considérer sont de trois types :

a) énergie résultant d'interactions de Van der Waals intermoléculaires ;

b) énergie résultant d'interactions de Van der Waals intramoléculaires ;

c) énergie résultant du fait qu'il n'y a pas libre rotation autour des liaisons simples CC.

Cette étude n'a pas été faite.

Pour étudier le point C, il suffit de calculer l'angle que font entre eux les plans de chaînes dans deux cristaux mâclés. Cet angle est de 108°. Aucune conclusion ne peut être tirée de ce résultat. (Si le résultat du calcul avait été voisin de 120° ou de 90°, on pourrait en tirer un argument respectivement en faveur ou en défaveur de notre hypothèse.)

d) *Mâcle suivant* (011) *et essais mécaniques.*

L'hypothèse de la mâcle suivant (011) fournit évidemment l'explication du stade intermédiaire d'orientation observé en étirage à froid.

Lorsqu'à froid les efforts sont suffisants ou lorsqu'à chaud les forces de VAN DER WAALS sont suffisamment affaiblies, la mâcle se rompt, probablement par décollement de chaînes, et les axes des macromolécules s'orientent parallèlement à la direction d'étirage.

On peut remarquer en outre :

a) qu'au début du laminage, le plan (100) tend toujours à se placer parallèlement au plan de laminage alors que tous les éléments d'une chaîne de cristaux mâclés ont leur plan (100) commun ;

b) que la rupture prématurée et le crazing accéléré dans le cas où les tensions sont multiaxiales peut s'expliquer par l'existence de microfissures résultant de la destruction des mâcles ;

c) que le schéma proposé par BUNN (1945) pour expliquer la striction se transpose avantageusement dans le cadre de notre hypothèse.

e) *Mâcle suivant* (011) *et données cristallographiques.*

α) *Extraraie de diffraction.*

Si on imagine qu'à tous les plans (011) du polythène se produise une mâcle, on obtient un nouveau réseau (fig. 4) dont la maille est orthorhombique.

Les raies de diffraction de RX les plus fortes de ce réseau sont, outre des raies communes avec celles du réseau normal, une raie intense à 4,55 Å et une raie d'intensité moyenne à 3,16 Å. En fait, dans le polythène réel, le réseau β existe (ne fût-ce qu'au passage d'un cristal à l'autre dans la chaîne pseudomâclée), mais en proportion très faible, de sorte que l'intensité de ces raies doit être très faible par rapport à celle du réseau normal.

La première est noyée dans la diffraction due au polythène amorphe dont le maximum est à 4,5 Å.

La seconde a été signalée par BUNN et ALCOCK (1945). On a montré ici qu'elle était caractéristique d'un réseau directement dérivé du réseau normal (*).

Il est probablement trop hardi de penser que le réseau est une forme idéalisée de l'ordre du règne dans les zones amorphes (ce qui expliquerait la position du maximum de l'intensité diffractée par les zones amorphes).

β) *Variation du réseau avec la température.*

Dans le polythène, la variation de a en fonction de la température est de loin la plus importante (BUNN et ALCOCK, 1945). Le paramètre b ne varie pratiquement pas.

(*) La raie à 3,16 Å est la raie (111). BUNN donne comme équidistance de l'extraraie de diffraction 3,29 Å.

D'un autre côté, c ne varie presque pas puisque sa valeur est fixée par des distance et angle de valence primaire. Il en résulte (fig. 3) que, seule la variation de a est compatible avec les conditions géométriques de maintien de la pseudomâcle.

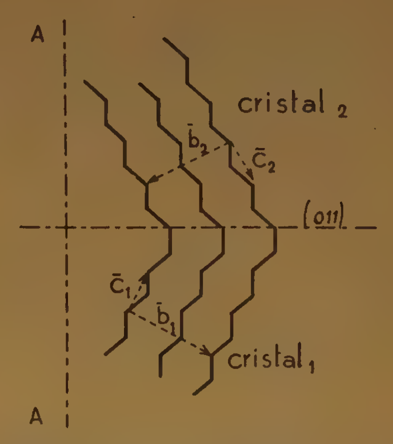


Fig. 3. — Projection sur leur plan (100) commun de deux cristaux pseudomâclés. On a représenté les projections des squelettes des chaînes de C.

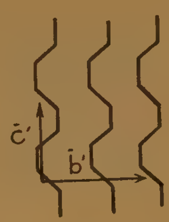


Fig. 4. — Projection des chaînes moléculaires sur le plan (100) du réseau β.

γ) *Intensité de diffraction de RX.*

Dans la chaîne de cristaux pseudomâclée, les plans (a11) et (a00) de deux cristaux consécutifs sont en phase, les autres plans, non. Il en résulte un renforcement de I_{a11} et de I_{a00} par rapport aux intensités des autres plans.

On observe (BUNN, 1939) que les valeurs expérimentales de $I_{(011)}$, $I_{(111)}$, $I_{(211)}$ et $I_{(201)}$ sont plus fortes que ne l'indiquent les calculs effectués sur le réseau normal. On peut donc trouver ici une explication partielle de cette divergence, mais seulement partielle car :

1) la valeur expérimentale de I_{200} concorde avec celle calculée pour le réseau normal ;

2) la pseudomâcle n'explique pas la divergence sur I_{201}.

Pour avoir une explication complète, il faut, de plus, faire intervenir les considérations développées par BUNN (1939) en remarquant de plus que les distorsions probables des plans (100) affectent le plus les intensités I_{200}.

On peut montrer que, même sans tenir compte des conditions de mâcles elles-mêmes, on ne peut pas imaginer un arrangement mutuel des cristaux qui explique simultanément les divergences entre valeurs calculées et expérimentales de I_{011}, I_{111}, I_{211} et I_{201}.

f) *Genèse de la pseudomâcle.*

On observe (*) que dans des zones limitées, mais étendues, c'est-à-dire beaucoup plus grandes que chaque cristal individuel, les cristaux de certains hauts polymères ont sensiblement la même orientation. Pour expliquer les conditions de croissance d'un tel système, nous proposons l'idée suivante.

Dans un haut polymère linéaire très cristallin, les cristaux exercent l'un sur l'autre des actions qui tendent à conserver à l'axe des chaînes une direction toujours la même. Mais dans cette direction X, la croissance ne peut se poursuivre indéfiniment. Les mouvements thermiques des chaînes se propagent d'un bout à l'autre du système et leur amplitude augmente au fur et à mesure que la dimension de l'édifice parallèle aux axes de chaînes grandit. Finalement, il s'établit un équilibre dynamique et la cristallisation ne progresse plus le long des chaînes.

Ceci est dû au fait qu'il n'apparaît jamais perpendiculairement à la direction X un plan réticulaire bien défini ; ces plans sont toujours hérissés de tronçons de chaîne.

Le premier stade de la croissance des zones solides dans le polythène par exemple serait donc l'apparition d'un germe allongé suivant la direction des chaînes.

La cristallisation dans les directions transversales à X peut, au contraire, se poursuivre par suite de la formation constante de plan réticulaire à partir desquels la cristallisation peut se développer (stade 2).

Soit une petite zone sur la surface X = X max.

De cette zone s'échappe un faisceau de chaînes. Si celles-ci se disposent de façon à former un cristal A mâclé par rapport à un cristal de la première région, nous disposerons d'une nouvelle base de départ. D'un autre côté, les vibrations thermiques de la région I se transmettront assez difficilement dans le cristal A et la solidification le long des chaînes pourra se poursuivre dans une direction différente de X aboutissant à la formation d'un nouveau germe de direction de chaîne Y (stades 3 et 4). Enfin, à partir de ce germe, une cristallisation transversale pourra se développer.

(*) POINT : travail non publié sur les sphérolithes de polyadipate de glycol.

g) *Phénomènes de relaxation.*

Chaque domaine décrit dans le paragraphe précédent est de dimension beaucoup plus grande que le cristal.

Le phénomène de relaxation est un phénomène local : les mouvements de chaque cristal résultent des actions des zones amorphes et cristallines voisines. Pour discuter ce phénomène, nous pouvons nous placer à l'intérieur de chaque domaine.

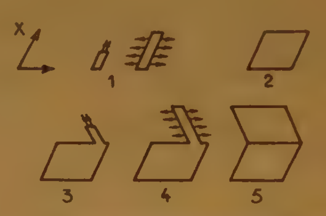


Fig. 5. — Processus de solidification proposé.

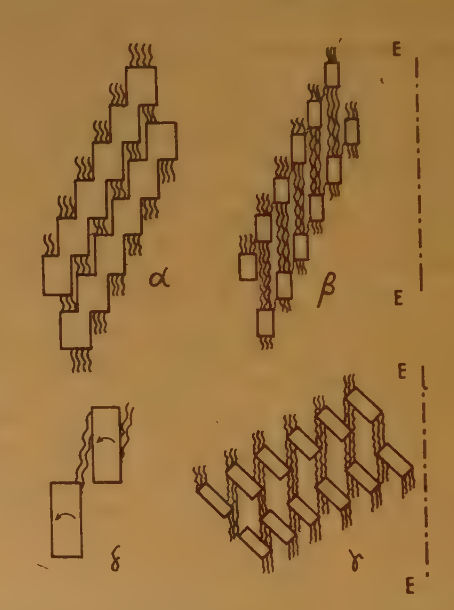


Fig. 6. — Projection sur leur plan (010) commun des zones cristallines et amorphes de la figure 5 :

α) avant étirage ;
β) après étirage ;
γ) après relaxation.

Fig. 6 δ. — Mécanisme de rotation des cristaux. Les traits ondulés représentent les zones amorphes et les rectangles les zones cristallines.

Supposons que, avant étirage, les cristaux soient associés l'un à l'autre par des plans de chaînes (100) (fig. 6α).

Le phénomène brutal d'étirage entraîne une orientation des chaînes macromoléculaires parallèlement à la direction d'étirage et une diminution de cristallinité (fig. 6β).

Dans des zones *a*, le rapport entre la longueur développée des tronçons amorphes de chaîne et la distance de leur extrémité est anormalement faible car ces tronçons de chaîne appartenaient précédemment aux zones cristallines.

Lors d'un essai de relaxation à chaud, ce sont ces tronçons qui prendront le plus grand recroquevillement entropique.

Il en résultera (fig. 6γ et δ) *une rotation des cristallites autour de leur axe* (010) et une rotation globale des bandes de cristaux. Enfin, on peut admettre qu'une recristallisation se produira dans la direction des axes de chaînes.

h) *Phénomène de diffraction aux petits angles.*

Considérons dans un espace de coordonnées X, Y, Z, une zone fabulaire T parallèle à OX et dont la normale NN fait avec OZ un angle δ (fig. 7).

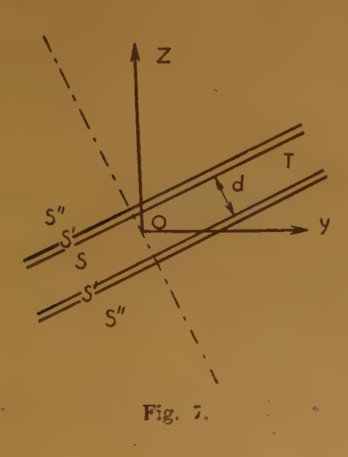


Fig. 7.

Soit S, S′, les densités électroniques de cette zone, et des régions immédiatement voisines de S″ la densité électronique moyenne de l'espace et soit :

$$S > S'' > S'$$

Si on détermine par une transformation de Fourier (P.-P. Erwald, 1940) la densité dans l'espace réciproque, on constate que cette densité est maximum en deux points situés sur NN et situés à une distance de l'origine approximativement égale à I/d.

Dans la figure 8, on a repris les schémas de la figure 6 en représentant cette fois schématiquement la densité électronique. Si la distance entre les bandes 1, 2 et 3 est mal déterminée, les phénomènes de diffraction aux petits angles correspondront essentiellement à la transformée de forme d'une bande de densité f supérieure à la densité f' des parties amorphes immédiatement voisines, plongée dans un milieu de densité f'' intermédiaire entre f et f'.

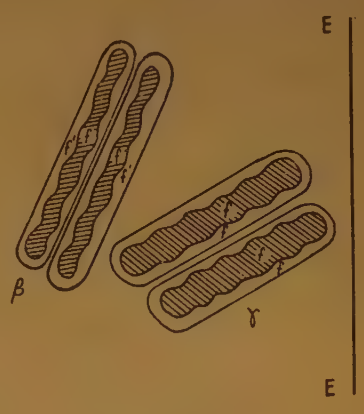


Fig. 8.

Le schéma proposé explique alors :

a) les relations entre textures aux grands et aux petits angles décrites dans la première partie de ce travail ;

b) les variations des distances d calculées en utilisant la formule de Bragg et des angles δ.

i) *Autres mâcles.*

Nous avons (§ II, 2, *c*) introduit une hypothèse arbitraire pour trouver la mâcle suivant (011). Si au lieu de s'imposer cette condition, assez naturelle d'ailleurs, on recherche les mâcles qui :

α) satisfont aux quatre conditions fondamentales.

β) ne présentent qu'une seule isomérie de rotation par chaîne macromoléculaire, on trouve à nouveau comme unique solution la mâcle suivant (011).

Il est évident que si on admet que le passage d'un cristal au suivant peut se produire par l'intermédiaire de deux ou de plusieurs isoméries de rotation, on peut trouver un assez grand nombre de mâcles.

Cette hypothèse est cependant improbable.

Nous avons toutefois traité le cas où il y a deux isoméries de rotation. Dans ce cas, nous avons trouvé une mâcle, mâcle suivant le plan (15, 4, 1).

Bien que présentant quelques avantages au point de vue de l'explication des phénomènes de relaxation, cette mâcle est si compliquée qu'elle semble pouvoir être rejetée *a priori*.

j) *Remarque.*

L'interprétation des phénomènes de relaxation et des phénomènes observés en diffraction de RX aux petits angles est presque indépendante de l'hypothèse de la mâcle.

Mais il faut noter, d'autre part, que sur ces points d'autres polymères ont un comportement analogue à celui du polythène.

Conclusion.

On a montré qu'une mâcle suivant le plan (011) était possible dans le polythène. Les angles et les distances de valences sont rigoureusement respectés même dans le plan de mâcle.

L'orientation anormale des cristaux observés lors de l'étirage à froid du polythène, les variations de paramètres en fonction de la température, la présence d'une extraraie de diffraction, peuvent être expliquées à partir de cette hypothèse.

D'autres phénomènes sont en partie expliqués à partir de cette même hypothèse.

On explique brièvement la genèse de domaines pseudomâclés.

Les phénomènes de relaxation et de diffraction aux petits angles sont expliqués par un schéma décrivant les associations intercristallines à l'intérieur de ces domaines.

REMERCIEMENTS

C'est l'aide généreuse du Fonds-Halleux qui nous a permis d'effectuer ce travail.

Nous voulons exprimer ici notre vive reconnaissance à M. le Professeur G.-A. HOMÈS qui a dirigé notre travail et qui nous a donné de nombreux conseils.

Nous nous permettons de remercier MM. les Professeurs A. GUINIER, J. WYART et G. CHAMPETIER pour les entretiens fructueux qu'ils ont bien voulu nous accorder.

BIBLIOGRAPHIE

A. BROWN. — *J. Appl. Phys.* (1949), **20**, 552.
C. W. BUNN. — *Trans. Far. Soc.* (1939), **35**, 482.
C. W. BUNN et T. C. ALCOCK. — *Trans. Far. Soc.* (1945), **41**, 317.
P. P. EWALD. — *Proc. Phys. Soc.* (1940), **52**, 167.
R. A. HORSLEY et H. A. NANCARROW. — *Brit. J. Appl. Phys.* (1951), **2**, 345.
S. KRIMM. — *J. Appl. Phys.* (1952), **23**, 287.
A. F. SMITH et E. P. H. MEIBOHM. — *J. Polym. Sc.* (1951), **7**, 449.

ÉTUDE SPECTRALE DE LA PHOTOGENÈSE DES GAZ DE COMBUSTION

par R. H. BUSSO

Manuscrit reçu le 3-12-52

SOMMAIRE

L'emploi de compte-photons à iodure cuivreux a permis l'analyse spectrale entre 1.900 A° et 2.800 A° de la photogenèse totale du film de gaz entourant un filament de graphite pur porté à 1.500° C dans l'air purifié à des pressions de 1 et 10 centimètres de mercure. En dépit d'un faible pouvoir de séparation, on peut penser que la surface du graphite subissant l'oxydation, produit du CO $a^3\Pi$, molécule métastable dont on a antérieurement évalué la vie moyenne, et qui peut soit donner lieu à l'émission des bandes de CAMÉRON ou des bandes de la quatrième positive de CO après transfert d'énergie, soit s'oxyder avec l'oxygène atomique et donner un fond continu ou avec l'oxygène moléculaire produisant des molécules CO_2 dont certaines fortement activées sont métastables ; une étude antérieure ayant précisé la vie moyenne et le domaine de pression de stabilité de ces molécules. Des transferts d'énergie entre CO et O_2 et entre CO_2 et O_2 semblent se produire. On note également l'émission de la bande 2.608 A° du radical OH. Le rendement photogénique, pour le domaine étudié, est de un photon pour 10^7 molécules CO produite par la surface du filament et environ une molécule métastable pour 10^{13} molécules CO issues de la réaction superficielle.

La détermination de la vie moyenne apparente et vraie des centres actifs gazeux, les expériences d'inhibition et de condensation, nous ont conduit à penser que les molécules activées métastables étaient probablement CO et CO_2. En attendant de pouvoir, par une analyse spectrale, préciser leurs niveaux électroniques, nous avons étudié le spectre de la photogenèse globale de la surface du filament et de la zone gazeuse l'entourant toujours dans le domaine de longueurs d'ondes compris entre 1.900 A° et 2.800 A°.

Dans le domaine de pression où nous opérons, les phénomènes de diffusion commencent à jouer un rôle appréciable ainsi que le montreront les mesures de cinétique chimique.

Dans une atmosphère de gaz inerte froid entourant un filament chauffé à haute température, on sait qu'il se forme un film stagnant ou sensiblement stationnaire en dehors duquel les courants de convection entretiennent un mouvement turbulent de gaz. Parmi d'autres travaux sur ce genre de phénomène, ceux de BURKE et SCHUMANN ont conduit à l'établissement d'une formule permettant de prévoir les dimensions de ce film gazeux dans le cas de la combustion de particules de carbone. Adoptée en première approximation, on trouve dans nos expériences un diamètre de la gaîne de gaz égal à 3,2 cm ; tandis que l'appréciation visuelle, rendue possible par le fait que ce film étant le siège de la combustion du CO présente une coloration différente de celle du milieu, nous donne d = environ 3 cm. Ces résultats concernent le régime stationnaire. En régime d'écoulement uniforme des gaz, le film n'est plus coronaire, sa forme varie sous l'action à la fois de la convection à l'intérieur de l'ampoule A et de la vitesse de passage du gaz. Le schéma de la figure 1 s'efforce de montrer cette forme.

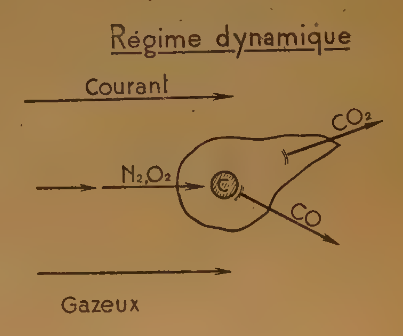


Fig. 1

Cette anisotropie dans la distribution spatiale des dimensions du film se retrouve dans les variations de l'aspect de la surface du filament en fonction de la température par exemple.

L'existence de ce film gazeux plus ou moins stable, de dimensions variables avec la pression et la température, laisse prévoir que dans ce volume gazeux soumis à une température élevée due au rayonnement thermique d'une part et à cause de la quantité

de chaleur dégagée par la principale réaction : 67 kcal. par mole de CO oxydé en CO_2, la photogenèse doit être intense. Celle-ci ne sera pas attribuable pour une grande part à la désactivation radiative des centres métastables, puisque la concentration devant la fenêtre f_4 ne doit être multipliée que par 1,5 pour donner la concentration tout près du filament. Il faut cependant remarquer que l'on ne peut pas appliquer l'équation donnant la vie moyenne en fonction de la pression et de la distance du filament, sans faire varier le coefficient de désactivation car dans le film gazeux, zone de réaction intense, les conditions de désactivation et de transfert d'énergie sont certainement très différentes de celles qui existent entre deux fenêtres.

De toute façon, la quantité de photons émis dans la région spectrale de 1.900 A° à 2.800 A° et à la température de 1.500° C est trop peu importante pour être enregistrée photographiquement. Même l'emploi de nos cellules infiniment plus sensibles qu'une plaque, nécessite l'utilisation d'un monochromateur beaucoup plus lumineux que les modèles courants. Les Etablissements Jobin et Yvon avaient construit pour les recherches antérieures du laboratoire un gros monochromateur, le modèle Caucase, dont la hauteur de fente est de 18 mm, l'ouverture des miroirs de F/3,2, le prisme de Cornu composé a 90 mm de hauteur et une longueur de base de 150 mm. Ce monochromateur est environ cinq fois plus lumineux que le modèle courant Géorgie. En dépit de ces caractéristiques, il a été nécessaire d'ouvrir les fentes d'environ 10 mm. Dans ces conditions, notre pouvoir de résolution des systèmes de bandes est limité, puisque la bande passante couvre 9 A° à 2.000 A°, 25 A° à 2.300 A° et 28 A° à 2.600 A°. Nous avons donc décidé d'adopter 25 A° comme intervalle minimum nous permettant de déceler la présence de bandes au maximum de sensibilité de nos cellules.

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

L'enregistrement du nombre de décharges tous les 25 A° d'intervalle nous donne une première courbe spectrale brute. Pour avoir une idée approchée de la distribution en intensité des groupes de bandes, il faut considérer la courbe corrigée pour la sensibilité spectrale de la cellule qui doit être rendue constante dans tout le domaine de longueurs d'onde étudié. Cette courbe est obtenue en multipliant pour une longueur d'onde déterminée le nombre d'impulsions du spectre brut par le rapport, tiré de la courbe de sensibilité spectrale de la cellule utilisée, entre le nombre d'impulsions à 2.300 A° et le nombre d'impulsions à la longueur d'onde en question.

Ces déterminations et ces calculs ont été faits à partir d'un grand nombre de mesures expérimentales pour les pressions d'air de 1 cm et 10 cm de Hg.

L'examen de la courbe spectrale de la figure 2, pour une pression de 1 centimètre de mercure, d'air purifié, montre l'existence d'une douzaine de groupes de bandes dont certains, ceux de 2.000 A°, 2.125 A°, 2.425 A° et 2.625 A° ne sont pas résolus, même en bandes de 25 A°, par suite d'une part de la largeur de la bande passante pour les grandes longueurs d'ondes et de la trop grande ouverture de fente au-dessous de 2.100 A°.

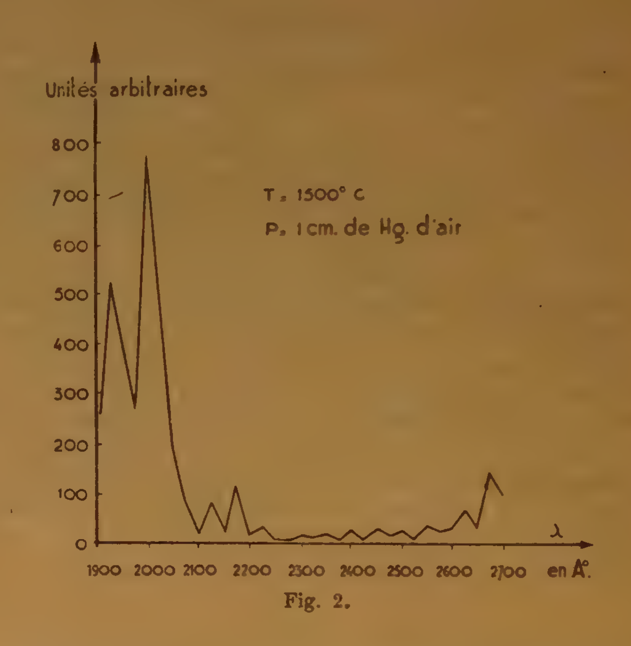


Fig. 2.

Une courbe tout à fait similaire a été trouvée pour une pression d'air de 10 cm de Hg. L'émission est en général moins intense à forte pression ; ce qui peut aisément s'expliquer par une extinction accrue de la fluorescence des molécules chimiluminiscentes. Néanmoins, la distribution des groupes n'est pas entièrement identique, en particulier les groupes de 2.100 A°, 2.200 A° et 2.600-2.700 A° sont nettement moins intenses.

Dans les deux cas, nous n'avons jamais enregistré d'émission nulle dans notre domaine spectral ; cela signifie : soit que l'émission du corps noir est appréciable, nous démontrerons que cette dernière émission est négligeable, soit qu'il existe un fond continu. A l'appui de cette dernière hypothèse, il y a le premier fait que c'est dans le domaine des courtes longueurs d'ondes, vers 2.000 A° que l'on note le plus fort continu alors que le corps noir dans ce domaine n'émet que très peu à 1.500° C.

ESSAI D'IDENTIFICATION DES GROUPES DE BANDES

Malgré les difficultés dues à une médiocre séparation des groupes de bandes, il est possible d'essayer d'identifier les molécules activées auxquelles il faut attribuer ces émissions.

Dans le film chaud où se passent des réactions fortement exothermiques et aussi de nombreuses réactions photogéniques avec transfert d'énergie, on peut dénombrer la présence d'au moins cinq sortes de molécules stables : N_2, O_2, CO_2, dû en majeure partie à la combustion du CO dans le film gazeux, CO et très probablement des traces d'eau qu'il est très difficile d'éliminer complètement.

Le gaz carbonique n'est pas connu comme émetteur dans le domaine spectral étudié; cependant, nous avons montré qu'il émettait probablement sous forme métastable. Peut-être son émission comme molécule excitée a-t-elle passée inaperçue faute de moyen suffisamment sensible pour la déceler. Donc en ce qui concerne le CO_2, s'il émet (en dehors de son émission métastable) comme le pense GAYDON, nous ne pouvons pas lui affecter des bandes d'émission dans l'état actuel de la précision de nos déterminations spectroscopiques.

L'azote peut émettre sous forme métastable et sous forme excitée ordinaire. Ses molécules métastables donnent lieu aux bandes de KAPLAN-VÉGARD $A\,^3\Sigma\, u \rightarrow X\,^1\Sigma\, g$, cependant dans nos conditions expérimentales, nous n'avons pas détecté de telles molécules; en effet, le remplacement de l'azote par l'argon n'a pas changé l'intensité de l'émission, ni sensiblement la vie moyenne de la molécule existante à pression réduite. Dans notre domaine, il existe des systèmes d'émission de l'azote : système de la quatrième positive de $N_2 D^3\Sigma \rightarrow B^3\Pi g$, bandes de VAN DER ZIEL $^{1,3}\Sigma\, g \rightarrow\, ^{1,3}\Sigma\, u$. Une émission de ce genre serait due à des transferts d'énergie entre les molécules excitées et celles de l'azote, extinction qui nécessiterait des niveaux d'énergie très proches. Généralement, l'extinction par N_2 ne conduit pas à l'émission par ce gaz de ses bandes et il ne semble pas d'ailleurs que la présence d'azote excité de cette manière ait été notée dans les autres spectres de combustion où les mesures spectroscopiques au-dessus de 2.500 A° sont généralement très précises. L'extinction peut conduire à une excitation vibrationnelle de N_2 qui rende la molécule plus apte à réagir avec les autres molécules excitées ou atomes. Pour les composés de l'azote tels que NO et NO_2, il pourrait y avoir une émission si la concentration était suffisante. Nous admettrons donc que l'azote et ses composés ne sont pas responsables pour une part appréciable des groupes de bandes observées.

Les trois molécules qui sont le plus sûrement à l'origine des bandes enregistrées sont l'oxygène, les radicaux OH et le CO.

Les bandes de OH sont probablement présentes dans le groupe de 2.600 A° à 2.700 A°. Ces bandes sont indiquées dans la colonne 5 du tableau suivant qui montre les coïncidences entre les bandes observées et celles qui sont connues. La transition qui provoque cette émission est $B^2\Sigma \rightarrow A^2\Pi$.

Les très fortes émissions de la région avoisinant 2.000 A° ne peuvent s'expliquer que si l'on fait intervenir l'émission des bandes de SCHUMANN-RUNGE, celles-ci sont notées dans la colonne 4 du tableau I.

Enfin, étant donné que la principale réaction en phase gazeuse est l'oxydation de l'oxyde de carbone et que, d'autre part, comme nous en ferons l'hypothèse, la surface doit fournir du CO activé, nous pouvons penser que les bandes de la quatrième positive du CO constituent une grosse partie des bandes observées. L'oxydation de CO par l'oxygène atomique (surtout par $O\,^1D$ et aussi par $O\,^3P$) et la recombinaison binaire des atomes d'oxygène libres concourent à donner le fond continu que nous observons.

Le tableau I ne mentionne que les bandes observées dans le spectre fait à la pression d'un centimètre de mercure d'air purifié ; ceci parce que l'on retrouve pratiquement toutes les bandes de ce spectre dans celui de la combustion à 10 cm de Hg, seules leurs intensités relatives sont changées. Une augmentation de pression d'un facteur 10 augmente le nombre de chocs entre molécules gazeuses d'un facteur de cent, la désactivation des molécules activées peut alors se faire suivant un processus non radiant. Par exemple l'énergie transportée par les radicaux OH activés, qui sont de véritables vecteurs d'énergie dans les chaînes de réactions de l'oxydation de CO, est mieux utilisée quand la pression croît car la transition est en effet semi-interdite (1). Les bandes de faibles longueurs d'onde que nous pensons dues à un phénomène de résonance sont moins intenses et moins larges à pression élevée, ce qui peut être expliqué par une diminution de la pression partielle du gaz CO fluorescent, qui est éteint, quand la pression totale croît ; car, en effet, la vitesse de combustion n'est pas dix fois plus grande, mais seulement environ deux fois plus élevée quand la pression est dix fois plus forte.

L'examen de ce tableau montre qu'il y a une bonne correspondance entre les bandes observées et les bandes connues pour le système de la quatrième positive du CO et les bandes de SCHUMANN-RUNGE. De même à 2.600 A° et 2.625 A°, on peut attribuer les bandes à la fois à CO $A^1\Pi$ et OH $B^2\Sigma$.

TABLEAU I

Bandes enregistrées	Bandes de CO $A^1\Pi$	Bandes de CO $a^3\Pi$	O_2 Bandes de $B^3\Sigma^-u$	Bandes de O-H $B^2\Sigma^+$
1.900 A°	1.899		1.903	—
1.925	1.932	—	1.924	—
1.950	1.950	—	{ 1.937 — 1.947	—
—	—	—	{ 1.960	—
1.975	1.975 — 1.987	—	1.971	—
—	—	—	1.983	—
2.000	2.010	—	—	—
2.025	2.030	—	{ 2.021 — 2.026	—
2.050	2.050	—	{ 2.038	—
2.075	2.070	2.060 — 2.065	2.060	—
2.100	2.100	—	2.090 — 2.100	—
2.125	2.113 — 2.125	—	2.125	—
2.150	2.140 — 2.150	2.156 — 2.162	2.156	—
2.175	2.173	—	2.170	—
2.225	2.220 — 2.235	—	2.220	—
2.275	2.265 — 2.276 — 2.288	2.261 — 2.278 — 2.289	—	—
2.300	2.311	—	—	—
2.325	2.327	—	2.325	—
2.350	2.356	—	—	—
—	—	2.372 — 2.376	—	—
2.400	2.394 — 2.407	{ 2.391 — 2.396 — 2.409	2.380	—
		{ 2.411		
2.425	2.424	2.433	2.415 — 2.420	—
—	—	—	—	—
2.450	2.463	2.455 — 2.457	2.452	—
2.475	—	—	2.475	
2.500	2.500	{ 2.492 — 2.497	2.500	—
		{ 2.513 — 2.517		
2.550	2.555	2.555 — 2.560	—	—
2.600	2.600	2.577 — 2.580 — 2.582	—	2.608
2.625	2.630	—	—	2.613 — 2.622
2.650	—	—	2.640	—
2.675	—	—	2.679	2.677 — 2.683
2.700	2.700	—	—	—

Nous ne savons pas actuellement dans quelles mesures CO et O_2 ou bien CO et OH contribuent à l'intensité d'une de ces bandes, ni même si les deux molécules émettent à la fois sur cette bande, mais, pour des raisons que nous allons développer, il nous semble raisonnable d'admettre que les deux émissions sont coexistantes.

DISCUSSION SUR L'IDENTIFICATION DES BANDES ENREGISTRÉES

Notre domaine de recherche spectroscopique s'arrête à 1.900 A°, limite de transparence du quartz, mais étant donné les émissions relativement importantes vers ces courtes longueurs d'onde et certaines raisons énergétiques, nous pouvons inférer avec une assez grande certitude que l'émission ne s'arrête pas à cette limite, mais se prolonge dans l'ultraviolet lointain. Des recherches effectuées dans le laboratoire de M. AUDUBERT sur des transferts d'énergie entre des molécules d'azote métastable et des vapeurs métalliques (2) impliquent l'existence de molécules très excitées portant des énergies supérieures à 200 kcal./mole^{-1}. Ces quanta comme ceux que nous observons (pour une part dans notre propre domaine) sont incontestablement d'origine chimique. Un certain nombre de travaux ont été faits à l'étranger sur la signification de ces fortes chimiluminescences (3). C'est un point de vue qui se développe actuellement, mais qui avait depuis longtemps attiré l'attention de ce laboratoire (4). Ainsi que GAYDON le fait remarquer, cette chimiluminescence, quand elle aura été expliquée, permettra de refondre les conceptions sur les mécanismes des réactions de combustion.

Dans notre cas, étant donné l'incertitude qui règne dans l'attribution définitive de certaines bandes à une molécule plutôt qu'à une autre, il est nécessaire de discuter les mécanismes de production de ces états responsables des émissions visées.

Nous allons classer, pour plus de facilité, les causes d'excitation en deux catégories :

1°) les causes principales qui sont chimiques : les molécules qui transportent de grands quanta d'énergie provenant de :

a) réactions partielles très exothermiques dans une chaîne ;

b) réaction entre la vapeur de carbone et l'oxygène moléculaire ou naissant ;

c) réaction avec le gaz CO issu de l'oxydation des centres actifs de la surface du graphite et porteur de fortes énergies d'activation.

2°) Les causes secondaires chimiques ou physiques telles que :

a) chocs de quatrième espèce ;

b) chocs thermiques ; chocs de première espèce ;

c) excitation photochimique ;

d) excitation électronique due aux électrons émis dans le cours de la réaction.

Nous étudierons rapidement d'abord les causes secondaires pour les éliminer.

A. Chocs de quatrième espèce.

Le choc de deux molécules excitées peut donner lieu à un transfert d'activation d'une molécule sur l'autre qui émet alors un photon correspondant à la somme des deux énergies d'activation. Cette sorte d'excitation où interviennent à la base des molécules moins fortement activées impose néanmoins de connaître l'origine de ces dernières molécules excitées qui doivent d'autre part être métastables pour avoir, par une vie moyenne assez longue, une chance de rencontrer une autre molécule analogue. Les concentrations doivent aussi être relativement élevées pour donner lieu à une émission notable.

B. Chocs thermiques ou de première espèce.

L'application de la loi de distribution des énergies entre les molécules nous donne des valeurs du facteur exponentiel (à 1.500° C) égales à 10^{-19} pour une énergie d'activation de 150 kcal. et 10^{-14} pour 102 kcal. Etant donné qu'il n'y a que 10^{16} molécules par centimètre cube à cette température et pour une pression de 1 cm de Hg, cette cause d'activation ne rend compte en aucun cas du rayonnement enregistré.

C. Excitation photochimique.

La formule de Planck donnant l'énergie rayonnée par le corps noir parfait entre les longueurs d'onde λ et $d\lambda$ peut être intégrée et l'on peut ainsi faire la somme des photons émis par minute entre 1.900 A° et 2.700 A°. Le calcul conduit à 5,98 10^{12} photons émis par minute à 1.500° C.

En présence d'un processus de combustion dans les mêmes conditions, nous avons enregistré 5.10^4 impulsions. Si nous admettons que la cellule enregistre à peine le dixième de l'émission due aux réactions d'oxydation (compte tenu de la forme de la courbe de sensibilité spectrale et de celle du spectre qui présente des intensités notables dans la zone des courtes longueurs d'onde, contrairement au spectre du corps noir), la sensibilité absolue de la cellule étant de 10^5 photons par impulsion, l'émission globale, étant donné l'angle solide de détection de 10^{-4}, est de l'ordre de 5.10^{14} photons par minute. Donc très probablement, l'émission enregistrée est près de mille fois celle du corps noir supposé parfait. L'origine photochimique des quanta observés ne peut donc pas être retenue.

La loi de Planck suppose, comme l'ont montré Einstein, Langevin et Brillouin que la probabilité pour un atome ou une molécule d'absorber un quantum $h\nu$ est proportionnelle au nombre n de quanta présents dans la case h^3, tandis que la probabilité pour une molécule ou atome d'émettre un quantum est proportionnelle à $(n + 1)$ quanta, n étant toujours le nombre de quanta présents dans la même case. On peut donc penser que le rayonnement continu et accessoirement le rayonnement du corps noir jouent un rôle important bien que non encore directement vérifié dans l'émission des molécules chimiluminescentes.

D. Causes thermoélectroniques et électroniques.

Bien que le graphite porté à haute température puisse émettre un certain nombre d'électrons (que l'on pourrait calculer si l'on connaissait exactement la cinétique de fixation de O_2 sur les différents centres actifs de surface), en l'absence de champ électrique suffisant, condition réalisée dans nos expériences, l'excitation par chocs électroniques est négligeable. Les flammes d'hydrocarbures sont connues pour engendrer la production d'ions et d'électrons en plus grand nombre que la flamme de CO. La capture d'un électron par un ion en l'absence de champ accélérateur donnerait d'ailleurs lieu à une émission continue.

Oxydation de la vapeur de carbone.

Les réactions entre l'oxygène et les atomes de carbone en phase gazeuse peuvent conduire à des libérations d'énergie considérables et largement suffisantes pour rendre compte des quanta observés à

la seule condition que la pression de vapeur du carbone à 1.500° C soit suffisante.

Les équations suivantes donnent une idée de l'exothermicité de telles réactions. Nous avons admis que le niveau de l'état C^5S se situe à 33.735 cm^{-1} au-dessus de l'état fondamental C^3P_0 ([5]).

$$C\ ^3P_0 + O\ ^3P = CO + 159{,}06\ \text{kcal/mole}$$
$$C\ ^5S + O\ ^3P = CO + 255{,}51\ \text{kcal/mole}$$
$$C\ ^3P_0 + O_2 = CO + O + 100{,}48\ \text{kcal/mole}$$
$$C\ ^3P_0 + O_2\ B^3\Sigma u = CO + O + 241{,}59\ \text{kcal/mole}$$
$$C\ ^5S + O_2 = CO + O + 196{,}93\ \text{kcal/mole}$$

Il faudrait ajouter 45,3 kcal. à l'énergie libérée si les atomes d'oxygène se trouvent dans l'état métastable ^1D qui a une vie moyenne appréciable. Il convient de remarquer que l'état activé C^5S est également un état métastable.

La pression de vapeur du carbone à la température de nos expériences serait, d'après BREWER, GILLES et JENKINS, de l'ordre de 10^{-14} atmosphère à l'équilibre. Ce qui correspond à 2,6 10^7 atomes de carbone par centimètre cube. En courant gazeux, il n'y a certainement pas équilibre et de plus il est probable que la réaction superficielle émet des atomes de carbone lors de la désintégration du pavage hexagonal par l'oxygène. Il nous semble cependant que cette réaction doit rester négligeable à 1.500 ° C.

Si nous résumons l'étude rapide des diverses réactions secondaires et même de l'oxydation du carbone en phase gazeuse comme causes d'excitation des molécules, nous constatons qu'aucune ne peut rendre compte de l'ordre de grandeur de la photogenèse observée. Il nous reste donc à étudier les deux causes principales qui sont à notre avis les réactions intermédiaires dans les chaînes et la réaction superficielle suivie de la combustion du CO excité issu de l'oxydation des centres actifs de surface.

RÉACTIONS CHIMIQUES POUVANT ÊTRE A L'ORIGINE DE LA PHOTOGENÈSE

La réaction superficielle comprend principalement l'attaque des atomes réactifs de surface par des molécules d'oxygène dans l'état fondamental ou excitées (en particulier dans l'état B $^3\Sigma_u^-$) et par des atomes de ce gaz (O^1D métastable et O^3P) et accessoirement par des molécules CO_2 provenant de la combustion de CO tout près de la surface ou dans les trous de celle-ci, ainsi que par H_2O et aussi OH. Le produit le plus important de cette réaction superficielle est le CO. Il se pose alors une question très importante : dans quel état électronique le CO est-il désorbé de la surface ? Le CO chimisorbé, résultant de la fixation d'un atome d'oxygène sur un centre actif de surface (C.A.S.), est sûrement dans un état activé. Nous savons que dans les aldéhydes et les cétones, le groupement carbonyle est, dans l'état CO $a^3\Pi$, situé à 48.436 cm^{-1} au-dessus de l'état fondamental CO X $^1\Sigma$ ([6]). VALATIN ([7]) pense que l'état CO$a^3\Pi$, composé d'un atome C^5S et d'un atome O^3P, serait en résonance avec l'état COa' $^3\Sigma^+$ composé de C^3P_0 + O^1S_0 puisque ces niveaux sont séparés entre eux de 9,3 cm^{-1} seulement. Les atomes de carbone dans le graphite sont dans l'état C^5S, dans leur réaction avec les atomes d'oxygène ou les molécules de groupement CO chimisorbé doit donc être dans l'état CO$a^3\Pi$. La dissociation de CO_2 donne CO$a^3\Pi$ + O^3P si l'on admet la chaleur de dissociation comme étant de 300 kcal./$mole^{-1}$. Les recherches sur l'énergie latente et la post-combustion dans les flammes de CO ont montré que la dissociation de CO_2 peut être anormalement élevée, le degré de dissociation étant accru par une baisse de pression.

La production de molécules CO activées métastables est donc assurée d'une part par la dissociation de CO_2 et par la désorption de CO formé à la surface du graphite par oxydation des centres actifs. Le faible rendement quantique des molécules CO, que nous calculerons ci-après, peut s'expliquer par la très grande facilité de transfert de l'énergie d'activation entre les groupes CO qui se détachent de la surface et la macromolécule de graphite. Nous montrerons, au cours de notre étude théorique des centres actifs de surface, que l'énergie de résonance du graphite est plus élevée que celle des corps polycycliques tels que l'anthracène et le phénanthrène, ce qui dénote la mobilité des électrons π dans les couloirs toriques qui suivent, de part et d'autre du plan, les contours des hexagones. Les échanges d'énergie sont très aisés et se répercutent facilement sur le voisinage. Il est probable que la plus grande partie de l'énergie d'activation du CO chimisorbé est cédée au réseau avant le départ du groupement.

Le destin des molécules CO $a^3\Pi$ peut être divers, étant donné sa longue vie moyenne, surtout à basse pression, une partie de ces molécules pourra échapper à la désactivation; ce sera l'origine des centres actifs gazeux stables à basse pression et pour lesquels la vie moyenne atteint plusieurs secondes.

La plus grande partie de CO $a^3\Pi$ absorbera, par choc de première espèce, de l'énergie cinétique (énergie thermique du milieu peut facilement fournir 1.850 cm^{-1}, CO $a^3\Pi$ se trouvant à 48.438 cm^{-1} au-dessus de l'état fondamental). On trouve onze têtes de bandes de CO $A^1\Pi$ entre 48.438 cm^{-1} et 52.138 cm^{-1}. Cette promotion expliquerait très bien les pics très accentués du spectre qui correspondraient vers 2.060 A° à la désactivation de CO $a^3\Pi$, puisque la

transition vers X $^1\Sigma$ n'est qu'à moitié interdite et vers 1.925 A° à CO A $^1\Pi$.

Enfin une partie des molécules excitées, rencontrant des molécules d'oxygène ou des atomes de ce même gaz, réagira d'autant plus aisément que CO se trouve dans un état excité correspondant au

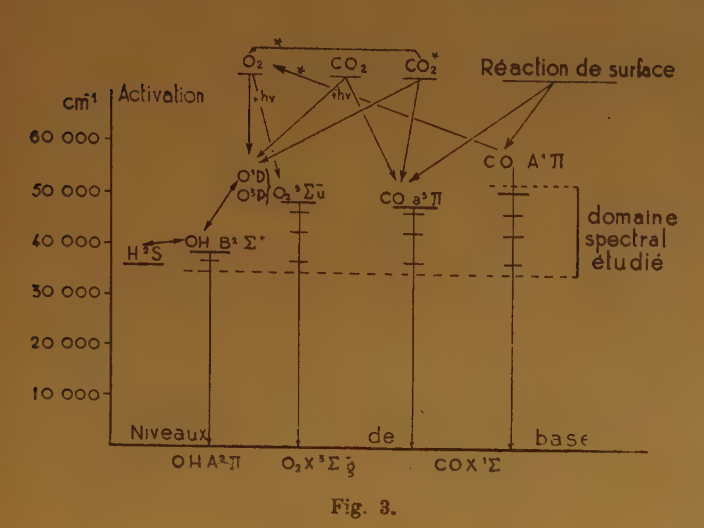


Fig. 3.

complexe de collision intermédiaire conduisant à la formation de la molécule CO_2. Cette dernière molécule pourra être très fortement excitée, transportant des quanta de 125,547 ou 170,52 kcal./mole^{-1}. Il faut probablement identifier cette molécule excitée avec les molécules CO_2 $^3\Pi$ de LAIDLER (8) et penser avec cet auteur que le destin de cette molécule peut être de transférer son activation à des molécules O_2 au cours de collisions et de la formation de complexes de collision. Mais cette molécule peut aussi, possédant une énergie vibrationnelle très élevée, se dissocier et au cours de la recombinaison qui suit émettre le fond continu, selon le processus de GAYDON (9). Enfin cette molécule qui est aussi métastable est identifiable avec les molécules CO_2^* que nous observons et dont nous avons évalué la vie moyenne à quelques centièmes de seconde.

Il est une autre possibilité de désactivation des molécules CO $A^1\Pi$, c'est le transfert de leurs énergies d'activation sur des molécules O_2, les portant ainsi dans leur état excité B $^3\Sigma_u^-$, ou les dissociant avec production d'atomes O ^1D et O ^3P lesquels constitueraient la forte population de ces atomes qui, se recombinant ou réagissant avec CO, donneraient le continu qui est si important en particulier entre 1.900 et 2.000 A°.

Dans ce domaine, en effet, les bandes principales de O_2B $^3\Sigma_u^-$ et de CO $A^1\Pi$ ne sont distantes que de 263 cm^{-1} au plus, énergie qui est très facilement disponible dans le milieu étant donné la haute température à laquelle est porté le film gazeux entourant le filament.

La production des bandes OH peut s'expliquer par une recombinaison du type : $O + O + H_2 = 2\,OH$, réaction qui dégage 107 kcal./mole^{-1} et qui, si l'on ajoute l'énergie thermique des particules entrant en collision, peut facilement rendre compte de l'émission des bandes de 2.608 A°. L'hydrogène moléculaire proviendrait de la réaction entre CO et la vapeur d'eau résiduelle : $CO + H_2O \rightleftarrows CO + H_2$ ou entre le graphite et H_2O : $C + H_2O \rightleftarrows CO + H_2$.

La figure 3 montre les différents mécanismes possibles de radiation et de transferts reliés à la photogenèse.

RENDEMENT PHOTOGÉNIQUE TOTAL

Notre étude de la photogenèse totale (dans le domaine 1.900 A°-2.000 A°) nous a permis d'évaluer le nombre de photons émis par les multiples réactions que comporte l'oxydation du graphite à 1.500° C et à des pressions de quelques centimètres d'air purifié. La cinétique chimique nous renseigne d'autre part sur le nombre de molécules d'oxyde de carbone produites (seul produit primaire de la combustion, à notre avis). En effet, la perte de poids de notre filament brûlant à 1.500° C et un centimètre de pression d'air est de 41 mg/minute, soit 2.10^{21} molécules de CO. Le nombre de photons correspondant est 6.10^{14} par minute.

Le rendement photogénique total peut, en l'absence d'information précise sur la part prise dans la photogenèse totale par les différentes molécules émettrices, se définir provisoirement par le rapport du nombre total de photons émis au nombre total de molécules CO désorbées dans le processus de combustion superficielle. Ainsi défini, nous obtenons la valeur suivante :

$$\frac{6.10^{14}}{2.10^{21}} = 3.10^{-7}$$

RENDEMENT PHOTOGÉNIQUE MÉTASTABLE

De la même façon, nous allons définir le rendement photogénique métastable de CO par le nombre de photons émis par molécule CO désorbée de la surface. Il faut évidemment partir du nombre de photons enregistré à la fenêtre f_4 et connaissant, d'une part, la vie moyenne (2 secondes pour une pression de 1 centimètre de mercure environ), et, d'autre part, la distance séparant cette fenêtre de la surface du filament (30 centimètres), on peut en appliquant

l'équation : $\frac{I_4}{I_0} = e^{-L/v\theta}$ montrer que le nombre de molécules métastables produite dans la zone du filament est d'environ 2.10^8 par minute. Le rendement métastable est dans ces conditions le suivant :

$$\frac{2.10^8}{2.10^{21}} = 1.10^{-13}$$

Il convient d'ailleurs de faire remarquer que ce calcul ne doit pas donner une valeur très précise du rendement photogénique métastable. Le nombre de molécules métastables produites dans la zone du filament ne peut être calculé en toute rigueur par la relation logarithmique ci-dessus, car dans cette zone les rencontres ne se font pas principalement entre molécules dans leur état fondamental, mais entre molécules portant souvent de très grands quanta d'énergie. Les transferts sont certainement très fréquents suivant les mécanismes que nous avons essayé de développer. Dans de telles conditions, la vie moyenne de l'état métastable peut être profondément altérée.

CONCLUSION

Le spectre de la combustion du graphite dans une atmosphère raréfiée d'air purifié, montre la présence dans la zone gazeuse entourant le carbone de molécules d'oxyde de carbone portées, suivant le chemin de la réaction, soit dans l'état $a^3\Pi$ quand elles sont désorbées de la surface, ou dans l'état $A^1\Pi$ après des transferts d'énergie avec les molécules entrant en collision avec elles. Les molécules d'oxygène B $^3\Sigma_u^-$ peuvent résulter de transferts d'énergie à partir de CO $A^1\Pi$ ou de $CO_2\,{}^3\Pi$. Les radicaux OH excités proviennent de recombinaison entre atomes d'oxygène et molécules d'hydrogène. Le fond continu pouvant résulter d'une recombinaison binaire entre atomes d'oxygène ou de l'oxydation de CO par ces mêmes atomes.

Les molécules métastables de CO $a^3\Pi$ sont pour une part les témoins de la réaction primaire entre l'oxygène et les centres actifs de surface et, d'autre part, les produits de la dissociation anormalement élevée de CO_2 qui n'a pas transféré son excitation aux molécules O_2 de l'air. Les molécules de gaz carbonique qui sont activées métastables proviennent de la réaction secondaire en phase gazeuse : l'oxydation du CO.

L'identification des groupes de bandes du spectre de la combustion du graphite, si elle est limitée dans sa précision étant donné l'ouverture des fentes du monochromateur, se trouve justifiée d'une manière qui semble satisfaisante par les données de la cinétique chimique concernant d'une part l'oxydation du graphite et d'autre part l'oxydation du CO étudiée par de nombreux autres auteurs et par les données thermochimiques déterminées pour ces réactions.

Les rendements photogéniques sont faibles, mais si l'on tient compte d'une part de l'étroitesse du domaine étudié et surtout de la valeur élevée des quanta mis en jeu et, d'autre part, de la valeur relativement élevée de la pression qui, par le rôle encore important des collisions, offre d'autres possibilités qu'une désactivation radiative, les valeurs obtenues témoignent de l'extraordinaire importance des transferts d'énergie dans les chaînes souvent complexes qui constituent la combustion du graphite dans l'air.

RÉFÉRENCES

(1) Gaydon. — *Spectroscopy and Combustion Theory*, 1948.
(2) A. Finkelstein. — *Comptes rendus*, 1950, **230**, 2291.
A. Finkelstein. — *Thèse*, Paris, 1950.
(3) Gaydon. — *Ibid.*, bibliographie.
(4) R. Audubert. — *Contribution à l'étude de la structure moléculaire*. Desoer, Liége, 1948.
(5) Edlen. — *Nature*, 1947, **159**, 129.
A. G. Shenstone. — *Physical Review*, 1947, **72**, 411.
(6) V. Henri. — *Comptes rendus*, 1936, **203**, 67.
(7) Valatin. — *Séminaire Chimie-physique*, janvier 1948.
(8) K. J. Laidler. — *J. Chem. Phys.*, 1949, **17**, 221.
(9) Gaydon. — *Ibid.*

LES MOBILITÉS IONIQUES ET LA STRUCTURE DE LA CHAINE ALIPHATIQUE NORMALE

par TALAT-ERBEN

Postdoctorate Fellow, Division of Applied Chemistry
National Research Council, Ottawa, Canada (*)

Manuscrit reçu le 10-12-52

SOMMAIRE

En utilisant un modèle ionique ellipsoïdal, on montre que les données expérimentales sur la mobilité des anions organiques à chaîne normale permettent de prévoir la dépendance linéaire entre la longueur de la chaîne et le nombre d'atomes de carbone constituants. Ce modèle nous impose également d'admettre pour les atomes C un enchaînement en zig-zag. La théorie permet de calculer l'angle caractéristique de la chaîne, et la valeur ainsi obtenue est en accord parfait avec celle prévue par la théorie du tétraèdre régulier.

Nous avons montré précédemment [1] que le modèle ionique ellipsoïdal se déplaçant dans un fluide visqueux, permet d'expliquer théoriquement la règle empirique de Bredig selon laquelle les ions isomères ont des mobilités égales. Dans ce qui suit nous montrerons que le même modèle permet également de prévoir quantitativement la constitution assignée à la chaîne aliphatique normale.

Comme nous l'avons montré dans la première partie de ce travail, la mobilité d'un ion en forme d'ellipsoïde de révolution allongé est donnée par l'expression :

$$U = \frac{zeh}{8\pi\eta b}\left[\frac{2\,\alpha^2 - 1}{(\alpha^2 - 1)^{3/2}}\,\text{arg}\,ch\,\alpha - \frac{\alpha}{\alpha^2 - 1}\right] \tag{1}$$

(ze, charge de l'ion ; h, champ électrique ; η, viscosité du solvant ; b, rayon équatorial de l'ellipsoïde ; α, rapport du demi-axe de révolution a et du rayon équatorial b). Quelques valeurs numériques de la fonction :

$$\varphi(\alpha) = \frac{2\,\alpha^2 - 1}{(\alpha^2 - 1)^{3/2}}\,\text{arg}\,ch\,\alpha - \frac{\alpha}{\alpha^2 - 1} \tag{2}$$

sont consignées dans le tableau I.

Considérons maintenant le cas de l'anion d'un acide carboxylique à chaîne normale. Si la chaîne *n'est pas très longue,* l'effet des « vols au hasard » (random flights) est complètement négligeable, et on peut admettre pour cette chaîne une structure rigide indéformable. Dans ce cas, le rayon équatorial b est indépendant de la longueur de la chaîne, et le facteur $\frac{zeh}{8\pi\eta b}$ du second membre de l'égalité (1) est une constante ne dépendant que de la température et du solvant envisagé. Il s'ensuit que pour la série des anions aliphatiques normaux il existe un parallélisme entre la variation de la mobilité ionique et celle de la fonction $\varphi(\alpha)$, définie par l'égalité (2). Autrement dit, dans cette série, la mobilité est proportionnelle à $\varphi(\alpha)$.

En utilisant les résultats expérimentaux concernant les mobilités ioniques et les valeurs de la fonction $\varphi(\alpha)$ (tableau I), il est donc possible de calculer pour chaque ion de la série une valeur particulière de $\varphi(\alpha)$ caractérisant cet ion.

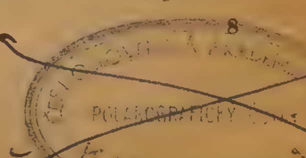
Tableau I
Valeurs numériques de la fonction φ (α)

α	φ (α)	α	φ (α)
1	4/3	5	0,747
1,5	1,210	5,5	0,711
2	1,107	6	0,678
2,5	1 022	6,5	0,647
3	0,949	7	0,623
3,5	0,888	8	0,576
4	0,834	9	0,537
4,5	0,798	10	0,504

Pour les mobilités ioniques nous utiliserons les valeurs relatives à 25°, publiées dans les *International Critical Tables*. Il est à noter que ces valeurs appartiennent à différents auteurs, et sont, par conséquent, hétérogènes. Mais il ne faut pas oublier que les résultats très nombreux que l'on rencontre dans la littérature présentent des incertitudes si importantes qu'il est très difficile, et même parfois

---

(*) Adresse permanente : Institut de Chimie, Faculté de Mécanique appliquée, Université Technique d'Istanbul, Turquie.



impossible, de mettre en évidence une relation entre la mobilité et la structure ionique ; celles réunies dans les *International Critical Tables* sont les résultats choisis comme les plus raisonnables.

Soient U_1 et U_n la mobilité de l'anion formique (premier ion de la série) et celle du n^{eme} ion de la série, respectivement. Les mobilités étant proportionnelles à $\varphi(\alpha)$, on peut écrire :

$$\frac{U_n}{U_1} = \frac{\varphi(\alpha_n)}{\varphi(\alpha_1)}$$

Mais nous pouvons supposer, sans que l'erreur commise soit considérable, que l'anion formique, le plus petit ion de la série, est sphérique. On a donc :

$$\alpha_1 = 1, \quad \varphi(\alpha_1) = \frac{4}{3}$$

et l'égalité précédente prend la forme :

(3) $$U_n = 40{,}5 \ . \ \varphi(\alpha_n)$$

TABLEAU II

Mobilité des anions normaux à 25°

Anion	Nombre d'atomes C	Mobilité
Formique	1	54
Acétique	2	40,8
Propionique	3	36
Butyrique	4	33
Valérique	5	31
Caproïque	6	29
Heptoïque	7	28

Les mobilités U_n étant connues (tableau II), l'égalité (3) permet de calculer pour chaque ion une valeur particulière $\varphi(\alpha_n)$ de $\varphi(\alpha)$; le tableau I donnera alors par une simple interpolation la valeur correspondante α_n du paramètre α. Les valeurs ainsi déterminées sont réunies dans le tableau III. Remarquons que les α_n sont proportionnels aux demi-longueurs des ions correspondants.

TABLEAU III

Valeurs numériques du paramètre α

Anion	n	$\varphi(\alpha_n)$	α_n
Formique	1	1,333	1
Acétique	2	1,007	2,54
Propionique	3	0,889	3,49
Butyrique	4	0,815	4,26
Valérique	5	0,766	4,82
Caproïque	6	0 716	5,43
Heptoïque	7	0,691	5,80

Si l'on forme les différences premières des α_n on n'observe aucune variation systématique. D'autre part, les différences deuxièmes sont tantôt positives, tantôt négatives, ce qui constitue un argument sur l'existence d'une dépendance linéaire entre α_n et n.

La variation de α_n en fonction de n est représentée graphiquement par la figure 1. En utilisant les don-

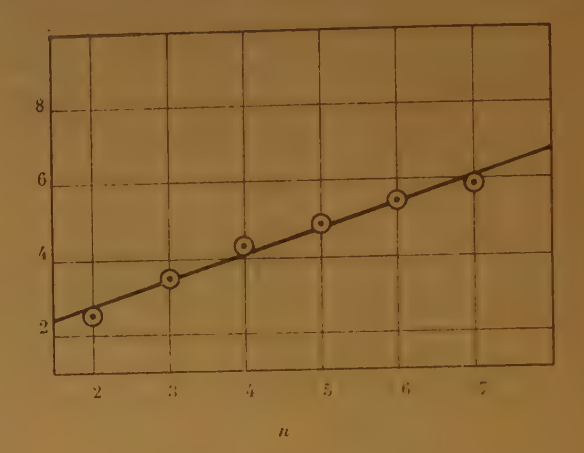


Fig. 1. — Les points encerclés du diagramme ci-dessus représentent les valeurs du rapport α du demi-axe de révolution et du rayon équatorial des ellipsoïdes correspondant aux anions aliphatiques normaux à 2, 3, 4, 5, 6 et 7 atomes de carbone. Ces valeurs sont calculées en utilisant des résultats expérimentaux qui, malheureusement, ne peuvent être considérés comme homogènes et très précis. Malgré ces défauts, la figure ci-dessus montre franchement que la théorie du modèle ionique ellipsoïdal est en accord avec la dépendance linéaire qui doit exister entre la longueur ionique et le nombre d'atomes de carbone constituants.

nées numériques du tableau III et appliquant la méthode des moindres carrés, on obtient pour la droite représentative l'équation :

(4) $$\alpha_n = 1{,}474 + 0{,}648\ n$$

Il est intéressant de noter que le point représentatif ($n = 1$, $\alpha = 1$) de l'anion formique se trouve nettement *au-dessous* de la droite dont il s'agit, tandis que les points représentatifs correspondants aux anions suivants sont situés tout près de cette droite. Ce fait a une signification physique remarquable : il nous impose d'admettre pour les atomes de carbone un enchaînement en zig-zag. En effet, supposons que l'on prolonge un groupement CH_3 en ajoutant successivement des groupements CH_2. Si cet enchaînement est rectiligne tous les points représentatifs du diagramme longueur de chaîne - nombre d'atomes C, seront situés sur une même droite, tandis que dans le cas d'un enchaînement en zig-zag tous les points correspondants aux valeurs $n = 2, 3, 4$, etc., seront, comme dans le cas précé-

dent, situés sur la même droite, excepté le point $n = 1$ qui sera situé au-dessous de celle-ci. La situation, qui paraît d'emblée anormale, du point représentatif de l'anion formique dans le diagramme de la figure 1 traduit donc l'enchaînement en zig-zag des groupements CH_2 dans la chaîne aliphatique normale. C'est en tenant compte de ce fait que nous avons omis les données numériques de la première ligne du tableau III dans le calcul des coefficients de l'équation (4).

Calcul de l'angle C - C.

Nous allons montrer que la théorie de l'ion ellipsoïdal permet de calculer avec une approximation très satisfaisante l'angle caractéristique de la chaîne C — C.

Soient, en effet, l la longueur de la chaîne, δ_1 le diamètre du groupement CH_2, θ l'angle des droites joignant les centres des groupements CH_2 adjacents. La longueur de la chaîne est égale au double de celle du demi-axe de révolution de l'ellipsoïde : $l = 2a$. D'autre part, on a par définition $a = \alpha b$; par conséquent : $l = 2\alpha b$.

On sait que la chaîne en zig-zag est assimilée habituellement à un cylindre elliptique dont la base a pour axes δ_1 (petit axe) et $\delta_2 = \delta_1 (1 + \cos\theta/2)$ (grand axe). Si l'on écrit en première approximation que la section équatoriale de l'ellipsoïde est égale à celle du cylindre elliptique on obtient l'égalité :

$$2\,b = \sqrt{\delta_1\,\delta_2} = \delta_1 \sqrt{1 + \cos\frac{\theta}{2}}$$

Par conséquent :

$$l = \alpha\,\delta_1 \sqrt{1 + \cos\frac{\theta}{2}} \qquad (5)$$

Différentions les deux membres de l'égalité (5) par rapport à n ; on trouve :

$$\frac{dl}{dn} = \frac{d\alpha}{dn} \cdot \delta_1 \sqrt{1 + \cos\frac{\theta}{2}}$$

Mais $\frac{dl}{dn}$ n'est autre que l'accroissement de longueur correspondant à l'addition d'un groupement CH_2, et on peut montrer aisément qu'il est égal à $\delta_1 \sin\theta/2$. Donc :

$$\frac{d\alpha}{dn} = \frac{\sin\frac{\theta}{2}}{\sqrt{1 + \cos\frac{\theta}{2}}}$$

ou :

$$\sin^2\frac{\theta}{2} - \left(\frac{d\alpha}{dn}\right)^2 \left(1 + \sqrt{1 - \sin^2\frac{\theta}{2}}\right) = 0$$

La racine de cette équation est :

$$\theta = 2 \text{ arc sin} \left[\frac{d\alpha}{dn} \sqrt{2 - \left(\frac{d\alpha}{dn}\right)^2}\right]$$

En utilisant pour $\frac{d\alpha}{dn}$ la valeur numérique 0,648 tirée de l'équation (4) on trouve :

$$\theta = 109^\circ\,10'$$

Il est surprenant d'observer que malgré les approximations introduites, cette valeur ne diffère de celle obtenue par la méthode de rayons X, à savoir 109°28', que de 0,03 %. La concordance est donc extrêmement satisfaisante.

BIBLIOGRAPHIE

(1) *Journal de Chimie Physique*, 1952, tome 49, n° 3, p. 126.

CAVITATION ET RÉACTIONS CHIMIQUES

par A. DOGNON et M[lle] Y. SIMONOT
(Faculté de Médecine, Paris)
Présenté au II[e] Congrès International de Biochimie
Paris, juillet 1952
Manuscrit reçu le 10-12-52

RÉSUMÉ

On envisage les relations entre les réactions chimiques par ultrasons et les différents facteurs qui peuvent intervenir dans l'apparition des bulles de cavitation. La vitesse de la réaction chimique étudiée croît quand la température s'élève et quand la fréquence diminue.

Par des mécanismes très certainement différents, la cavitation de gaz est à l'origine des actions cytolytiques, et chimiques des ultrasons. Recherchant le mécanisme de l'action hémolytique, nous avons été conduits à envisager diverses modalités importantes du phénomène initial de cavitation, dont on tient généralement peu compte, et qui expliquent bien des discordances expérimentales. Nous avons vérifié que les mêmes considérations étaient valables, comme on pouvait s'y attendre, pour les réactions chimiques.

Quel que soit le mécanisme même de leur formation, les bulles de gaz engendrées par les ultrasons grossissent rapidement jusqu'à atteindre un rayon critique pour lequel elles pulsent en résonance avec la vibration ; ce sont alors des bulles actives. La relation entre le diamètre critique D*r* et la fréquence N est approximativement :

$$Dr\ (cm) = \frac{657}{N}$$

D'autre part, les bulles pulsantes s'attirent avec une énergie considérable (DEROUET) (1). De leur coalescence naissent de grosses bulles (d'une fraction de mm de diamètre) non pulsantes, par conséquent inactives, ce sont celles que l'on voit danser dans le liquide vibrant, et qui montent à la surface dès que cesse la vibration. Ceci posé, les éléments à considérer sont les suivants :

1° *Seuil de cavitation.* — Pour faire apparaître des bulles il faut atteindre une certaine amplitude de pression négative (généralement faible). Cette amplitude-seuil dépend évidemment de la différence P_s-P entre la pression de saturation du gaz dans le liquide, P_s, et la pression P du gaz dissous. Si $P = P_s$, la bulle se forme sans qu'il soit nécessaire de produire de dépression (au moins si nous négligeons les énergies de surface). Par le fait, même à la saturation, le seuil énergétique de cavitation n'est pas nul. Il peut être déterminé avec une assez bonne précision parce que les bulles apparaissent brusquement en grand nombre, quoique parfois avec un retard assez grand.

2° *Nombre des bulles.* — Le nombre des bulles qui prennent naissance dépend évidemment de la différence entre l'intensité disponible I et l'intensité-seuil $I_s = (f)\ (P_s - P)$. Mais il dépend certainement aussi de la pression absolue du gaz dans le liquide. En effet, même à la saturation, s'il y a très peu de gaz dissous, on ne peut dégager qu'un petit nombre de bulles. Ce nombre *n* sera donné par une relation de la forme approximative :

$$n = aI - [b\ (P_s - P)] \cdot cP$$

dans laquelle *a*, *b*, *c*, représentent des fonctions difficiles à expliciter.

Ceci permet de comprendre ce fait connu, à première vue singulier, que la cavitation et ses effets (cytolytiques par exemple) sont *maximums* au voisinage de la pression atmosphérique. En effet, prenons de l'eau à peu près saturée d'air. Abaissons la pression. La différence $P_s - P$ ne diminue que très peu. Mais P décroît comme la pression elle-même. Il en résulte que la cavitation diminue. Si au contraire, on élève la pression, la très faible diffusion ne permet la dissolution que d'un insignifiant supplément de gaz. P reste donc constant, mais P_s croît beaucoup, le seuil s'élève, la cavitation devient plus difficile.

Chaque fois que l'on fait varier un facteur quelconque, pression, température, concentration en soluté, il faudra d'abord se demander quel va être son retentissement sur les diverses grandeurs dont dépend la cavitation. C'est ce qu'on omet généralement.

3° *Bulles actives, vie moyenne efficace.* — Le nombre des bulles actives (bulles résonnantes ou pulsantes), n'est pas nécessairement lié par un facteur constant au nombre de bulles qui naissent. En effet, les bulles résonnantes ont une grande tendance à s'accoller (DEROUET), en devenant dès lors inactives ; leur vie moyenne efficace dépend en particulier d'une manière évidente de leur nombre par unité de volume. Si ce nombre devient grand (intensité élevée, par exemple), il est possible que la vie moyenne diminue. Ainsi pourrait-on expliquer la décroissance des effets chimiques lorsque l'intensité dépasse une certaine valeur (NOMOTO et OKUI) (2). Cet effet devrait être plus marqué aux basses fréquences, à cause du diamètre plus grand des bulles.

4° *Amplitude de pulsation.* — A nombre de bulles constant, l'effet (chimique ou autre) doit aussi dépendre de l'amplitude de pulsation des bulles, vraisemblablement d'autant plus grande que la fréquence est plus basse, puisque le rayon de la bulle résonnante est inversement proportionnel à celle-ci.

Cavitation et fréquence.

On s'accorde sur ce point que la cavitation est d'autant plus facile que la fréquence est plus basse. SÖRENSEN (3) a trouvé que pour extraire 1 cm³ de gaz d'une eau saturée, il faut respectivement 51,2 ; 72,6 ; 87,4 kW avec des fréquences de 194, 380, 530 kHz. Nous avons obtenu un résultat analogue (4) en recherchant l'énergie-seuil de cavitation pour les trois fréquences 576, 960, 1.440 kHz. Cette énergie-seuil est sensiblement proportionnelle à la fréquence. KELLER (5) a donné de ce fait une explication simple basée sur la considération du diamètre des bulles résonnantes. Peut-être y en a-t-il d'autres. Nous n'examinerons pas ce point ici.

Cavitation et température.

Divers chercheurs ont étudié la variation de l'action hémolytique (qui, en suspension diluée, est un effet de cavitation) en fonction de la température. En examinant de nouveau le problème, nous nous sommes rapidement aperçu qu'on obtenait avec la plus grande facilité des résultats contradictoires pour diverses raisons, dont la principale, qui nous intéressera seule ici, est qu'on ne porte généralement aucune attention à la pression du gaz dissous. La variable importante n'est pas seulement la température au moment de l'expérience, mais la grandeur P_s — P qui dépend en particulier de la température antérieure du liquide. Si l'on *réchauffe* un liquide sans précautions spéciales, il est en état de *sursaturation.* La cavitation se fait avec la plus grande facilité. Si on le *refroidit,* il est *au-dessous de la saturation,* P_s — P peut prendre une valeur considérable, la cavitation est difficile, l'action faible. *Il est donc essentiel de faire porter l'expérience uniquement sur des systèmes dans lesquels les gaz dissous sont en équilibre avec l'atmosphère extérieure, à la température considérée.*

Dans les expériences dont nous allons donner les résultats, les liquides sont placés pendant plusieurs heures en couche mince dans des fioles immergées dans des bains thermostatés aux températures désirées, et fréquemment agitées. Le liquide est soumis aux ultrasons dans un tube, immergé lui-même dans un bain maintenu à la même température. Nous avons examiné d'abord la cavitation, ensuite deux réactions chimiques en fonction de la température et de la fréquence.

Le seuil de cavitation est évalué simplement par la tension d'excitation nécessaire à l'apparition des bulles (qui se produit brusquement, mais parfois avec un certain retard). Les résultats sont représentés par la fig. 1. On voit que, de 40° à 0° C, l'énergie nécessaire à la cavitation croît quand la température s'abaisse, et *très vite au voisinage du zéro.* A la température de + 1 ou + 2° C, il est très difficile de provoquer la cavitation d'eau saturée d'air. On n'aperçoit pas très bien le support théorique de ce fait. La variation

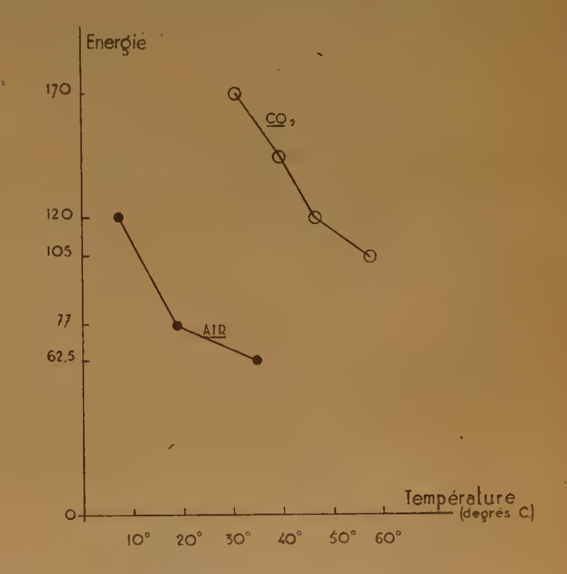


Fig. 1. — Energie-seuil de cavitation en fonction de la température (l'énergie est simplement représentée par les tensions d'excitation).

des *forces de surface*, qu'il est normal de faire intervenir, n'est pas d'un ordre de grandeur suffisant. La *viscosité* doit également donner une variation de même sens. Enfin, les changements de structure de l'eau dans ce domaine de température, s'accompagnant d'un rapide accroissement de la solubilité de l'air, ne doit pas être oubliée.

Il est intéressant de remarquer à ce sujet que le CO_2, gaz très soluble, est *inactif*, aux fréquences élevées. Nous suggérons qu'on pourra le rendre actif par diminution de la solubilité, c'est-à-dire à basse pression ou haute température. En fait, la courbe du seuil de cavitation de ce gaz en fonction de la température est plus élevée, et décalée vers les hautes températures.

Du côté des hautes températures, sans avoir d'indications précises, nous pouvons dire que la cavitation devient de nouveau difficile. Ici, l'explication est simple : il s'agit vraisemblablement de la diminution de la pression du gaz dissous.

Réactions chimiques, température et fréquence.

On doit penser *a priori*, qu'une réaction chimique va suivre la même marche en fonction de la température. Nous avons étudié l'oxydation de l'iodure de potassium à 2 % (mesure de la coloration par l'amidon) et, d'une façon accessoire, la décoloration du bleu de molybdène, aux températures de 2-3°, 17-22°, 35-41°, et ceci pour deux fréquences différentes, 576 et 1.440 kHz. La mesure de l'intensité est faite par pression de radiation, au moyen d'un petit cône réflecteur de 0,75 cm² de surface de base, suspendu au bras d'une petite balance électromagnétique.

Quelques-uns des résultats (tous de même sens) sont indiqués par les graphiques de la figure 2. On voit que la réaction chimique suit la même marche que la cavitation en fonction de la température.

On voit également que la fréquence basse est de beaucoup la plus efficace. Pour obtenir la même quantité d'iode libérée, il faut à peu près dix fois plus d'énergie avec N = 1.440 qu'avec N = 576 kHz.

L'oxydation du bleu de molybdène, réaction un peu moins sensible, a donné lieu de notre part à des essais moins suivis, mais dont les résultats sont du même ordre.

Enfin les phénomènes d'hémolyse en suspensions diluées, qui sont, eux aussi, liés à la cavitation, quoique par un mécanisme très différent, donnent également la même variation en fonction des températures et des fréquences.

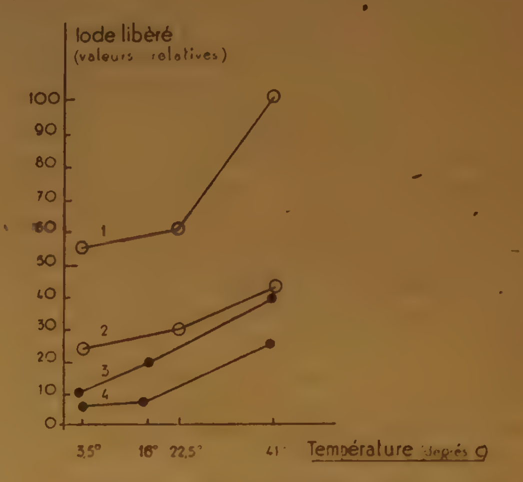


Fig. 2. — Quantité relative d'iode libéré en fonction de la température et de la fréquence.

Courbe 1 : 576 kHz 0,4 W/cm² 1 minute.
2 : 576 kHz 0,2 W/cm² 1 minute.
3 : 1.440 kHz 1,0 W/cm² 2 minutes.
4 : 1.440 kHz 1,0 W/cm² 1 minute.

Le fait essentiel apporté par les résultats précédents, savoir la difficulté de la cavitation dans l'eau au voisinage du zéro centigrade, reste pour nous inexpliqué dans son mécanisme. Il est indiqué de rechercher comment les choses se passent avec un gaz très différent, par exemple le CO^2, qui donne lieu, comme on sait, à des cavitations *inactives*, et avec des liquides différents. C'est ce que nous nous proposons d'examiner ultérieurement.

BIBLIOGRAPHIE

(1) Derouet B. — *Thèse Sciences*, Paris, 1952.
(2) Nomoto et Okui. — *J. Physic. Soc. Japan*, 1948, **3**, p. 47.
(3) Sorensen. — *Ann. Phys.*, 1936, **26**, 121. Cité d'après Bergmann, *Der Ultraschall*, Stuttgart, 1949.
(4) Dognon A. et Simonot Y. — *C. R. Ac. des Sciences*, 1951, **232**, p. 2411.
(5) Keller H. — *C. R. du Congrès des ultra-sons de Erlangen*, 1949, p. 75. Hirzel, Zurich, 1949.

RAPPORTS ENTRE LA LONGUEUR D'ONDE ET L'OXYDATION DE L'IODURE DE POTASSIUM PAR LES ULTRASONS

par René-Guy BUSNEL, Daniel PICARD et Henri BOUZIGUES
Institut National de la Recherche Agronomique (France)

Présenté au IIe Congrès International de Biochimie Paris, juillet 1952

Manuscrit reçu le 10-12-52

SOMMAIRE

La réaction d'oxydation de l'iodure de potassium en solution aqueuse par les ultrasons a été étudiée systématiquement en faisant varier la longueur d'onde. Il a été trouvé une zone de fréquences préférentielles comprise entre 240 et 320 KHz.

L'étude de l'action oxydante des ultrasons sur l'iodure de potassium a déjà fait l'objet de nombreuses recherches. Cependant, aucune donnée sur le rôle de la longueur d'onde, appliquée avec une puissance égale à une solution d'IK n'a été encore précisée et c'est ce travail que nous avons entrepris pour une gamme de fréquences comprises entre 192 et 960 KHz.

Méthode. — Les dosages ont porté sur une quantité de 100 cc d'une solution d'IK à 5 %, en milieu rendu acide par 4 cc de SO_4H_2 à 50 % (Frensdorff). Le titrage de l'I^2 dégagé était effectué à la microburette avec l'hyposulfite $n/10$ ou $n/100$ en présence d'I cc d'empois d'amidon à 1 %.

Le vase renfermant la solution à ultrasonner est une cloche en verre pyrex, cylindrique, de 65 mm de diamètre, dont la face soumise aux vibrations est constituée par une membrane de cellophane imperméable de 2,5/100 mm d'épaisseur. La hauteur de la solution dans le vase est de 35 mm. Le vase est ouvert à sa partie supérieure par un orifice de 15 mm de diamètre et la hauteur de la colonne d'air surmontant le liquide à ultrasonner est de 165 mm. Le vase est posé sur un socle qui maintient sa face inférieure à 35 mm de la surface du quartz.

Le vase est plongé dans la cuve ultrasonore, remplie d'eau circulante dont la température oscillait de ± 4° C autour de 18° C. La hauteur d'eau circulante autour du vase était de 150 mm au-dessus du quartz, arrivant ainsi à une hauteur de 80 mm de la surface libre du liquide à traiter. (Schéma n° 1.)

Les disques de quartz piézoélectrique ont tous un diamètre de 60 mm soit une surface de 28 cm².

Le générateur ultrasonore donne une puissance haute fréquence maximum de 2 KV, et permet d'émettre avec des puissances variables sur les fréquences suivantes : 192 - 240 - 320 - 412 - 612 - 640 - 720 - 960 KHz (*). Ces fréquences ont été contrôlées pour chaque quartz utilisé par la méthode de battements avec un générateur H.F. et un oscillographe.

L'énergie haute fréquence véhiculée par un câble nu est contrôlée par un voltmètre électrostatique et un milliampèremètre haute fréquence placé à la sortie du projecteur. Le projecteur est un vase S.C.A.M. (**) émettant en ondes stationnaires.

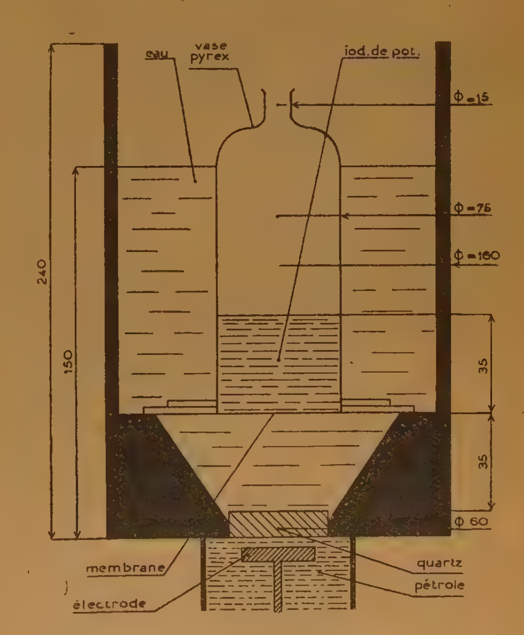


Schéma n° 1.

(*) Générateur construit par le Centre de Recherches Scientifiques, Industrielles et Maritimes de Marseille.

(**) Société de Condensation et Applications Mécaniques.

La puissance acoustique a été mesurée par la méthode calorimétrique, en fonction de l'intensité haute fréquence, pour chaque fréquence particulière, en appliquant le principe de compensation de RUMFORT.

Dans toutes les fréquences, on s'est toujours placé au-dessus du seuil de cavitation. Le temps d'irradiation choisi a été de dix minutes pour tous les essais rapportés.

Dans les conditions précitées, on a vérifié que les variations de température maxima relevées ou celles de la teneur en gaz dissous ne pouvaient intervenir. Les résultats des dosages suivants (tableau I) précisent que dans les limites des essais, l'importance de ces deux facteurs, mise en évidence par DOGNON et SIMONOT, pour de plus grands écarts, ne peut jouer.

TABLEAU I

Dosages d'I_2 à 320 KHz, 400 mA, 33 watts globaux, 10 minute.

A) *Action de la température.*

Température (± 2° entre chaque dosage)	I_2 dégagé exprimé en mg.
14° C	6,25 — 5,83 — 5,91 — 6,12
20°	5,73 — 5,87 — 6,21 — 6,25
30°	5,65 — 5,85 — 6,24 — 6,08

B) *Action de la teneur en gaz dissous*

(Température de 22° C)	Quantité d'I_2 dégagé après 10 m. d'irradiation (mg)
Solution d'IK faite dans les conditions habituelles avec eau distillée stabilisée	6,0 — 5,23 — 6,0 — 6,25
Solution d'IK agitée violemment en présence d'air pendant 1 min., préalablement à l'irradiation	5,83 — 6,10 — 5,75 — 6,14
Solution d'IK dans laquelle on fait barbotter de l'air sous pression avant et pendant le traitement	5,7 — 5,85 — 6,2 — 6,1

Résultats. — Dans les conditions précisées où l'on a effectué les dosages, les résultats donnent les valeurs indiquées dans le tableau II.

Ces résultats ont été traduits dans les graphiques suivants :

Graphique I : Rendement de la réaction en fonction de la tension H.F. appliquée au quartz.

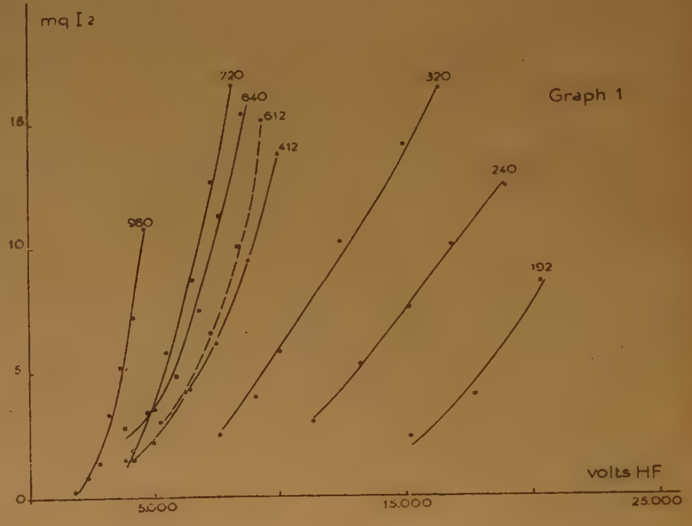
Graphique II : Rendement de la réaction en fonction de l'intensité H.F. appliquée au quartz.

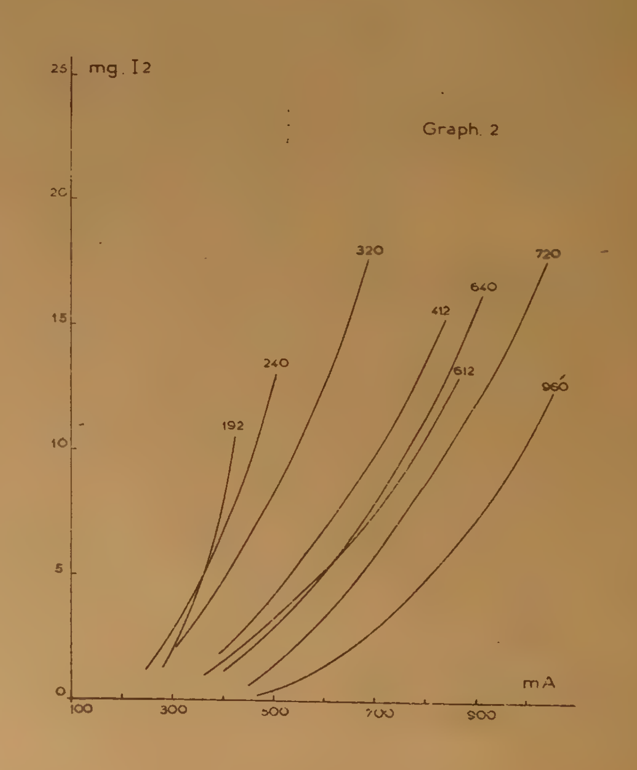
Graphique III : Puissance acoustique dégagée par le quartz en fonction de l'intensité H.F.

Graphique IV : Courbes d'isopuissance exprimant le rendement de la réaction en fonction de la fréquence pour différentes énergies acoustiques.

Discussion des résultats et conclusions.

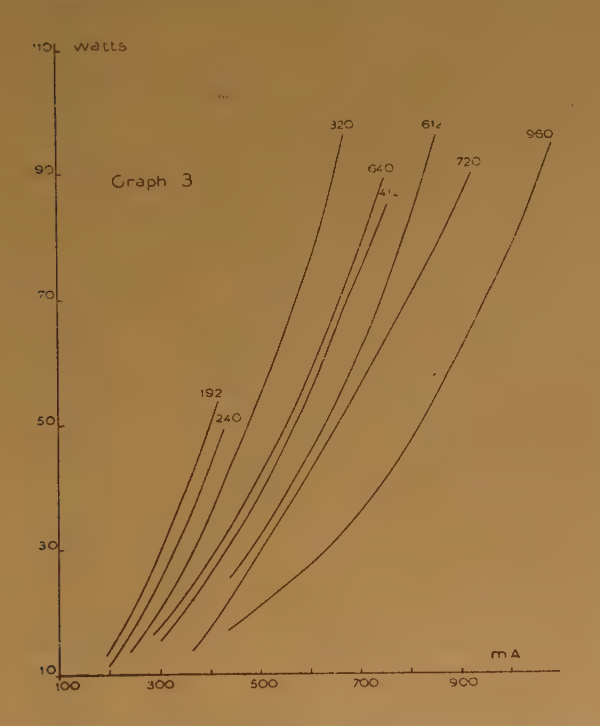
1° En rapportant les valeurs des quantités d'iode dégagé par l'oxydation de l'IK soumis aux ultrasons, aux diverses fréquences et en fonction de la tension H.F. appliquée au quartz, on obtient une famille de courbes d'allure parabolique (graph. I). On notera que les résultats exprimés sous cette forme font apparaître que le rendement de la réaction varie en raison inverse de la longueur d'onde.



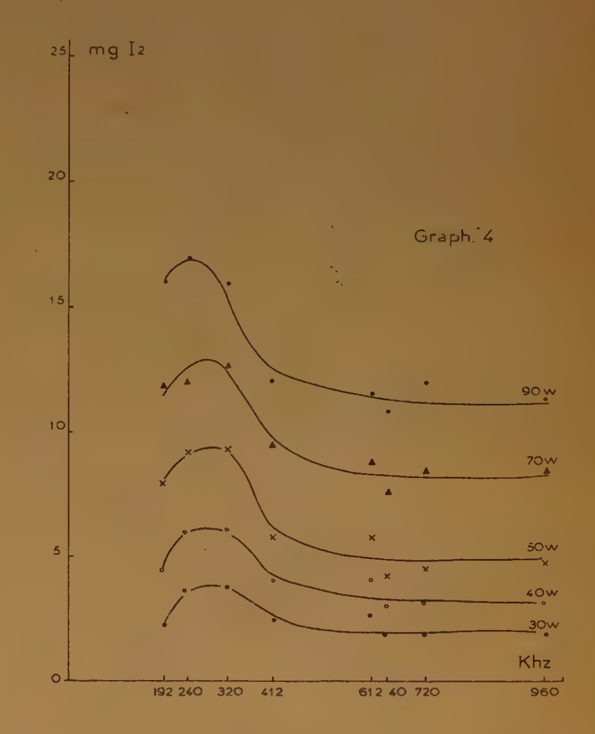


2° Si les résultats sont exprimés en fonction de l'intensité H.F., la famille de courbes s'apparente à celle obtenue en fonction de la tension H.F., et le rendement de la réaction apparaît comme étant fonction directe de la longueur d'onde (graph. II).

3° Cette relation reste cependant arbitraire et ne peut être utilisable, car le paramètre intensité H.F. n'est qu'un indice qui relie le phénomène ultrasonore d'oxydation à un phénomène électrique alors que seule la puissance acoustique effective entre en jeu. En effet, la transformation de l'énergie électrique en énergie acoustique par le quartz varie selon un coefficient qui est fonction de la fréquence et des qualités propres à chaque cristal. Si l'on assimile l'ensemble projecteur quartz à une résistance R, (représentant la résistance de rayonnement propre à l'ensemble) on peut lui appliquer la relation fondamentale $P = R I^2$ dans laquelle P exprime la puissance acoustique émise, et I l'intensité efficace H.F., ceci n'étant valable que pour une fréquence déterminée. Les courbes de puissance (graph. III) sont donc bien des paraboles.



4° Ainsi, le phénomène ultrasonore n'est exprimé correctement qu'en fonction de la puissance acoustique dissipée effectivement par le quartz. En utilisant les résultats des deux familles de courbes précédemment décrites et en rapportant les valeurs des quantités d'iode dégagées en fonction de la fréquence pour des puissances que l'on a choisies comparables, il apparaît que la longueur d'onde a une influence manifeste sur le rendement de la réaction ; les courbes de rendement (graph. IV) montrent, en effet, que pour la bande de fréquence comprise entre 192 et 320 KHz on obtient un seuil maximum des valeurs d'oxydation oscillant autour de 300 KHz ($\pm$ 50 Khz), et ensuite un aplatissement de 400 à 1.000 KHz permettant de considérer que dans cette bande le rendement de la réaction semble être indépendant de la fréquence.



4° La réaction d'oxydation pour une fréquence donnée n'est pas proportionnelle à l'énergie acoustique produite. On sait déjà que la réaction d'oxydation ne se produit pas au-dessous du seuil de cavitation ; or, dans les dosages, où l'on s'est toujours placé au-dessus de ce seuil, il apparaît à toutes les fréquences, que le rendement croît avec la quantité d'énergie, mais à partir d'un certain seuil, variable avec la fréquence, et qui n'a pu être déterminé qu'entre 240 et 612 KHz, le rendement reste stationnaire ou diminue (tableau III).

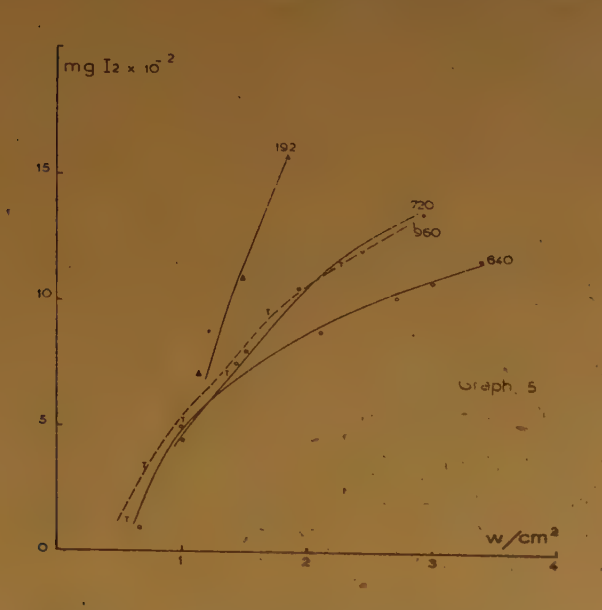
TABLEAU III

Fréquence	Puissance optimum (W cm²)	Rendement optim. en mg I_2
240 KHz	1,32	0,230
320 —	2,64	0,185
412 —	2,79	0,132
612 —	2,93	0,128

Tableau II

Fréquence KHz	Puissance étudiée			I_2 dégagé exprimé en mg.		
	en mA	Watt acoustique		Surface totale du quartz		par watt
		globaux	par cm²	Valeurs d'expérience	Point de la courbe	
192	300	30	1,07	1,7 — 2,3 — 2,6	2,2	0,0733
	350	39	1,24	3,8 — 4,2 — 4,5	4,3	0,1102
	400	51	1,82	6,9 — 7,1 — 8,1 — 8,8		
				8,9 — 8,9	8,1	0,159
240	200	15	0,535	1,1 — 0,7 — 0,9	0,9	0,06
	280	22	0,785	1,8 — 2,2 — 2,6	2,3	0,1043
	300	25	0,895	2,3 — 3,1 — 2,8	2,9	0,116
	330	29	1,03	5 — 5,7 — 4,6	4,8	0,1655
	400	37	1,32	8,3 — 8,6 — 8,4	8,5	0,230
	430	50	1,78	9,2 — 9,4 — 9,6	9,4	0,188
	480	65	2,32	10,8 — 11,1 — 10,9	11	0,170
320	250	17	0,61	0,6 — 1 — 0,8	0,9	0,053
	300	22	0,785	1,3 — 1,7 — 2,1 — 2,2		
				2,4	2	0,091
	350	27	0,965	3 — 3,4 — 3,2	3,2	0,1185
	400	33	1,18	5 — 5,2 — 5,4 — 6 —		
				6,3	5	0,1515
	450	40	1,43	5,5 — 5,8 — 6,5 — 6,8	6,5	0,1625
	525	56	2	9,6 — 9,8 — 10,2 — 10,4	10,1	0,1805
	600	74	2,64	13 — 14,5 — 13,9 — 13,7	13,7	0,1850
	670	96	3,44	16,6 — 17,1 — 16,8 — 17	16,8	0,1750
412	300	19	0,68	1,6 — 1,2 — 1	1,1	0,0578
	400	28	1	1,9 — 2,1 — 2,3 — 2,6	2,3	0,0822
	500	40	1,43	3 — 3,5 — 3,8 — 4,4 — 5	4,1	0,1023
	550	48	1,71	6,6 — 5,9 — 5,5	5,9	0,1230
	600	55	1,965	6,5 — 7,5 — 7,7 — 6,9	7	0,1272
	700	78	2,79	9,1 — 10,1 — 10,4 — 10,6		
				10,8	10,3	0,132
	780	95	3,4	12,1 — 12,9 — 12,4	12,5	0,1315
	800	100	3,57	12,8 — 13,2 — 13,5	13,3	0,133
612	400	25	0,895	1,8 — 2,1 — 2,4	2	0,08
	500	34	1,215	2,8 — 3,5 — 3,1	3,1	0,0912
	600	44	1,57	4,2 — 5,3 — 5,0	5	0,1135
	700	59	2,11	7,5 — 7,7 — 6,9	7,5	0,127
	800	82	2,93	9,5 — 10,3 — 10,5 — 11,8	10,5	0,128
640	300	19	0,68	0,5 — 0,4 — 0,3	0,3	0,0158
	400	28	1	1,2 — 1,8 — 1,6	1,4	0,050
	500	40	1,43	2,8 — 3 — 3,2 — 4,1	3	0,075
	600	57	2,04	4,7 — 5,1 — 5,2	5,1	0,0895
	700	74	2,64	7,1 — 7,4 — 7,6 — 9,1 —		
				9,8	7,6	0,1025
	750	84	3	8,1 — 9 — 9,2	9,2	0,1095
	800	95	3,4	11,8 — 12,3	11,2	0,118
	900	116	4,15	15,3 — 15 — 16,2	15,7	0,135
720	500	30	1,05	1,2 — 1,4 — 1,7	1,4	0,0466
	600	42	1,5	2,5 — 3,3 — 3,4 — 4,3	3,4	0,081
	700	54	1,93	5,8 — 6,1 — 5,4	5,7	0,1055
	800	68	2,43	8,1 — 9,7 — 7,8	8,3	0,122
	900	83	2,97	9,8 — 9,9 — 12,8 — 13 —	11,3	0,1365
				13.3		
	1000	101	3,61	13,8 — 16,2 — 16,5	15,1	0,1495
960	400	16	0,57	0,2 — 0,3 — 0,3	0,2	0,0125
	500	21	0,75	0,5 — 0,7 — 1,9	0,6	0,035
	600	28	1	1,1 — 1,6 — 1,6	1,5	0,0536
	700	36	1,29	2,3 — 2,6 — 2,9	2,6	0,0724
	800	47	1,68	4,9 — 5,5 — 4,3	4,6	0,0978
	900	62	2,22	7,1 — 7,6 — 6,8	7,2	0,116
	1000	80	2,86	9,1 — 9,5 — 10,7 — 11,5	10,2	0,1275

Les valeurs trouvées en fonction de la fréquence et de la puissance nécessaire à l'optimum de la réaction soulignent à nouveau l'importance de la fréquence en précisant l'action favorable des fréquences basses. Le graphique V indique pour les autres fréquences les amorces des courbes obtenues dans la limite de puissance du générateur utilisé.



Remarque. — Lorsqu'on examine les courbes du graphique V, on peut constater qu'elles sont linéaires jusqu'à un certain niveau où apparaît une saturation ou un seuil. Dans cette première partie de la courbe, le rendement de la réaction semble proportionnel à la puissance acoustique, donc, fonction du carré de la tension ou de l'intensité d'utilisation du quartz. (Les courbes de puissance des graphiques I et II sont des paraboles.) La seconde partie des courbes ne peut être mise en équation par suite de leur extrême variabilité.

BIBLIOGRAPHIE

Bergmann (L.). — Der Ultraschall, *Hirzel Verlag Ed. Zurich*, 1949, 5e édition.

Elpiner (E. E.) et Kolesnikova (M. F.). — Oxydation et réduction d'iode par les ultrasons. *Dokl. Akad. Nauk., S.S.S.R.*, 1950, **75**, 837.

Dognon (A.). — Cavitation et réactions chimiques. IIe Congrès International de Biochimie, Paris, 1952, page 452.

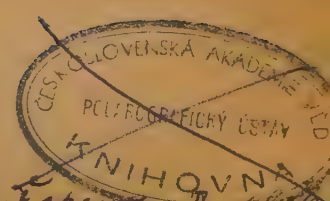
Frensdorff (H.K.) et Clark (H.M.) — Oxydation par ultrasons de solutions d'iodure de potassium. *J. Chim. Phys. Chim. Biol.*, **47**, 399, 1950.

Mellaerts (I. F.). — Action physico-chimique des U.S. sur l'eau, *Revue belge de l'Electronique*, 1950, **1**, 23.

Polotskii (I. G.). — Chemical action of cavitation, *J. Gen. Chem. S.S.S.R.*, 1947, **17**, 1048-1054.

Prudhomme (R. O.) et Grabar (P.). — De l'action chimique des ultrasons sur certaines solutions aqueuses. *J. Chim. Phys. Chim. Biol.*, **46**, 323, 1949.

Weissler (A.), Cooper (H. W.) et Snyder (S.). — Chem cal effect of ultrasonic waves: oxydation of potassium iodide solution by carbon tetrachloride. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1950, **72**, 3, 1769-1775.



REMARQUES SUR LES CAUSES D'ERREURS ET LES DIVERGENCES DE RÉSULTATS DANS L'OXYDATION DE L'IK PAR LES ULTRASONS

par René-Guy BUSNEL et Daniel PICARD
Institut National de la Recherche Agronomique (France)

Présenté au IIe Congrès International de Biochimie
Paris, juillet 1952

Manuscrit reçu le 10-12-52

SOMMAIRE

Les divergences des résultats quantitatifs de l'action des ultrasons sur la réaction d'oxydation de l'iodure de potassium proviennent de nombreux points dont il est donné des exemples. Les erreurs se rattachent soit au réglage du projecteur (électrode, quartz, fréquence), soit aux mesures de puissance et à la position des appareils de mesure, enfin aux variations du milieu extérieur et de la solution ultrasonnée (hauteur d'eau au-dessus du quartz, distance vase-quartz).

L'analyse des travaux des nombreux auteurs qui ont étudié l'action des ultrasons sur l'oxydation de l'iodure de potassium fait ressortir de nombreuses divergences dans l'aspect quantitatif de cette réaction.

Tout d'abord, on regrettera souvent l'omission de certaines caractéristiques physiques, comme par exemple, les puissances utilisées, les auteurs donnant soit des voltages, soit des intensités qui sont sans rapport avec l'énergie acoustique réellement dissipée. D'autre part, de nombreux détails de technique auront été considérés comme négligeables, et imprécisés comme par exemple le diamètre du quartz par rapport à celui de la cuve, la hauteur du liquide dans le vase, etc... et l'absence de ces données rend impossible la comparaison des résultats d'une recherche à l'autre.

Pour souligner leur intérêt, nous avons voulu préciser dans cette étude, certaines des sources d'erreurs possibles et nous envisagerons les points principaux suivants :

1° Erreurs dues au projecteur.

2° Erreurs sur les mesures de puissance.

3° Erreurs dues aux variations du milieu extérieur et de la solution ultrasonnée (*).

(*) On voudra bien également consulter l'excellent travail de A. Weissler, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1950, **72**, 3, 1769-75, qui donne d'autres exemples des causes d'erreur que l'on peut rencontrer dans ce même genre d'analyse.

I. ERREURS INTRODUITES DANS LA MISE AU POINT DU PROJECTEUR

1) Montage du quartz et réglage de l'électrode.

La fréquence de résonance mécanique d'un quartz est déterminée par son épaisseur le long de l'axe électrique. En supposant que le quartz est bien taillé, c'est-à-dire que son axe électrique est perpendiculaire à ses faces, on peut admettre qu'il vibre sur la fréquence propre de résonance déterminée par son épaisseur.

L'électrode qui amène la haute fréquence au quartz lui est plus ou moins parallèle suivant les projecteurs utilisés. Cette électrode doit se trouver à (2 K + 1) λ A, afin de réfléchir les ondes émises inférieurement par le quartz, λ étant ici la longueur d'onde. (La position λ/4 est la plus avantageuse.) Si l'électrode n'est pas parallèle au quartz, cette distance (2 K + 1) λ/4 ne sera réalisée que pour une ligne. La longueur d'onde étant toujours faible (de l'ordre de quelques mm), le parallélisme n'est jamais satisfaisant, et les ondes émises inférieurement par le quartz ne lui sont pas intégralement restituées ; il y a des pertes par réflexion et diffraction dans la monture du projecteur qui se traduisent par des échauffements qui faussent les mesures de puissance par calorimétrie. L'importance de ce réglage justifie des précautions spéciales et nous avons choisi comme technique de mise au point de régler la position de l'électrode au mieux à l'aide d'un voltmètre électrostatique, ou d'un redresseur à lampe avec mesure directe du courant redressé. La position optimum est déterminée par la tension H.F. la plus basse, donnant l'intensité la plus forte.

2) Quartz.

Par la nature propre à chaque cristal et par sa taille, le quartz peut introduire plusieurs des prin-

cipales causes des erreurs et se trouver à l'origine de divergences de résultats.

A) *Taille défectueuse* : Axe électrique non perpendiculaire à la surface du quartz. Ce sujet ne sera pas abordé ici ; on supposera que les quartz des générateurs sont tous mis en service après vérification par les quartzeurs.

B) *Sensibilité non uniforme pour chaque unité de surface :* donc gradient de pression différent en chaque point, entraînant un diagramme de rayonnement variable le plus souvent indéterminé.

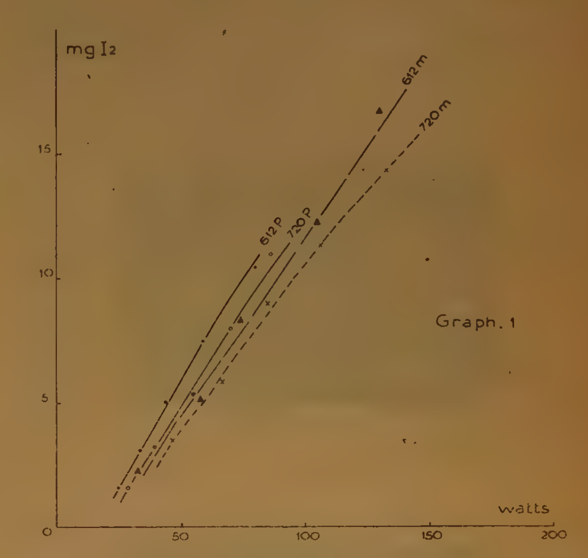
L'erreur principale due à la méconnaissance du diagramme de rayonnement d'un quartz peut s'éviter, dans le cas de la mesure de l'oxydation, en prenant un vase d'un diamètre égal ou légèrement supérieur à celui du quartz. A titre d'exemple avec un même quartz et dans les mêmes conditions, mais avec deux vases de diamètres différents et recevant la même quantité d'IK, on obtient les différences suivantes (fréquence : 793 KHz. — Puissance : 128 W. — Temps : 10 min. — Ondes stationnaires. — Température : 20°. — Quartz de 60 mm de diamètre.

Vase de 65 mm de diamètre : 11,0 mg I_2.

Vase de 47 mm de diamètre : 34,5 mg I_2.

Weissler avait déjà souligné l'importance du diamètre du vase sans cependant attirer l'attention sur le rôle du diagramme de rayonnement du quartz. On trouvera dans Bergmann des exemples de variation de ce diagramme d'un cristal à l'autre.

D'autre part, si au lieu d'utiliser un quartz monobloc, on prend une mosaïque le rayonnement est également différent. Des dosages effectués avec des mosaïques de 6 à 7 blocs collés ont donné des rendements très différents de ceux obtenus avec des monoblocs. Les fréquences émises avec une mosaïque sont du reste étalées sur une bande plus large, correspondant à celles des divers fragments de la mosaïque et le réglage nécessite de chercher la fréquence optimum ; des exemples sont donnés dans le tableau n° 1 et traduits en courbes dans le graphique n° 1.



Graphique n° 1. — Rendement de la réaction avec quartz plein (P.) ou mosaïque (m.)

L'analyse des résultats révèle que, à puissance acoustique égale le rendement de quartz monobloc est supérieur de 20 % à celui de plaques de quartz assemblées en mosaïque.

Tableau I

Fréquence	Quartz monobloc: I_2 Rend. en 10 min.	Quartz monobloc: Puissance en W.	Intensité en mA.	Mosaïque de fragments de quartz: Puissance en W.	Mosaïque de fragments de quartz: I_2 mg. Valeurs d'expérience	Valeur de la courbe
720 KHz	1,55	28,50	500	47	3,32 — 3,44	3,5
	3,25	40,50	600	66	6,10 — 5,60 — 5,48	5,9
	5,40	54,50	700	90	10,45 — 7,90 — 8,16	8,5
	8,0	70	800	106	12,0 — 12,75 — 10,45 9,45	11,3
	11,0	86	900	133	14,5 — 16 — 13 — 14	14,4
	14,85	105	1000	189	18,5 — 18	18
612	1,65	25	400	33	2,18 — 2,56	2,4
	3;10	34	500	58	5,1 — 5,25	5,1
	5,10	44	600	74	9,2 — 7,15	8,4
	7,50	59	700	105	14 — 11,8	12,3
	10,55	80	800	130	16,2 — 17,4	16,8

3) **Fréquence.**

Un quartz piézoélectrique possède une courbe de résonance mécanique très aiguë lorsqu'il vibre dans l'air, mais beaucoup plus large quand il est immergé dans l'eau, son amortissement étant considérable.

On doit donc déterminer à l'oscillographe la courbe de réponse de chaque quartz. En effet, on a trouvé par exemple, pour un quartz de 412 KHz une largeur de bande utile de 16 KHz, c'est-à-dire de ± 2 Khz. On peut vérifier ou régler cette fréquence par un réglage électronique, en procédant à une mesure à l'oscillographe cathodique. On fait apparaître simultanément sur l'écran à des niveaux voisins un signal de fréquence connue provenant d'un générateur H.F. et le signal H.F. de l'émetteur, qui est collecté par une antenne. Cette méthode de battement permet de vérifier la fréquence H.F. jusqu'à ± 1 KHz. La fréquence de l'émetteur est égale à celle du générateur lorsque la fréquence différentielle de battement est nulle $= \Delta F = FI - F2 = 0$ (fig. 1 à 5).

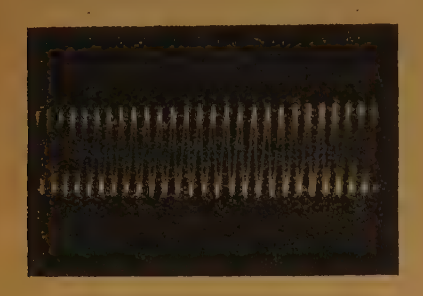


Fig. 1. — Signal du générateur H.F.



Fig. 2. — Signal de l'émetteur.



Fig. 3.

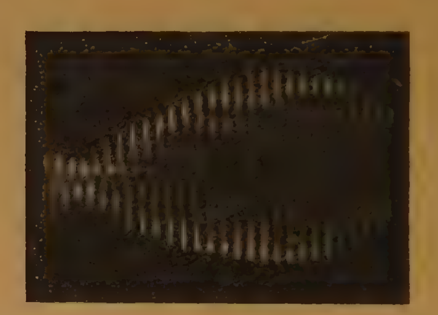


Fig. 4.



Fig. 5.

Fig. 3, 4 et 5. — Superposition des deux signaux et recherche du battement O. En 3, la différence des deux fréquences est égale au 1/12e de la fréquence de l'émetteur ; en 4 à environ 1/40e et en 5, elle peut être considérée comme nulle. Afin de mieux matérialiser sur l'écran les images du battement, on a choisi un signal volontairement déformé.

TABLEAU II

Exemples des courbes de résonance de divers quartz

Fréquence théor. (KHz)	Fréquence optimum (KHz)	Largeur de la bande	Remarque sur le quartz
240	240	230-250	Monobloc
288	292	277-307	Monobloc
320	321	310-330	Monobloc
412	449	424-474	Monobloc fêlé
576	576	555-597	Mosaïque
640	623	600-646	Monobloc
720	720	694-746	Monobloc
960	792		Monobloc
960	958	930-986	Monobloc

Stabilité de fréquence.

Il est également nécessaire de vérifier la stabilité du générateur utilisé, surtout dans les auto-oscillateurs. Généralement la dérive de fréquence en fonction du niveau H.F. et du temps d'utilisation est assez faible, lorsqu'on fonctionne à des niveaux moyens. Le projecteur utilisé dans nos essais ne consomme qu'environ 30 % de la puissance utile disponible aux bornes de l'émetteur, et il est stable ; par exemple à 412 KHz, la dérive n'a pas été trouvée supérieure à ± 0,5 KHz.

II. ERREURS SUR LES MESURES DE PUISSANCE

A. Position des appareils de mesure.

La mesure du niveau de fonctionnement doit se faire par l'utilisation conjointe d'un voltmètre et d'un ampèremètre. Etant donné qu'il existe entre leurs indications une relation linéaire (pour une même fréquence), on peut se servir de l'un ou de l'autre après étalonnage.

Le projecteur de notre émetteur est alimenté par deux fils guipés, à défaut de câbles coaxiaux non prévus pour les tensions H.F. dépassant 10.000 volts. La capacité de ces fils s'ajoute à celle du projecteur pour composer la capacité totale aux bornes de l'émetteur. Il est aisé de comprendre que l'approche de matériaux bons conducteurs électriques de dimensions importantes ou même de l'opérateur fait varier cette capacité, donc modifie les conditions de fonctionnement. La position de l'ampèremètre ou du voltmètre doit être inchangée en cours de fonctionnement, car une modification de leur position change la capacité équivalente, de sorte que leurs indications ne sont plus comparables. Le voltmètre sera placé en parallèle sur le projecteur et l'ampèremètre à un nœud de tension près de la prise de terre, à la sortie du projecteur, où, par suite de la chute de tension due à celui-ci, les risques d'amorçage d'arc sont pratiquement éliminés.

Il a paru utile d'insister sur la position de l'ampèremètre si on le place entre l'émetteur et le projecteur. En effet si l'ampèremètre est placé loin du projecteur il mesure non pas l'énergie absorbée par le projecteur, mais celle-ci, additionnée de l'énergie rayonnée, et les valeurs notées ne correspondent plus aux valeurs réelles.

Avec le même ampèremètre placé, soit à 45 cm, soit à 15 cm du projecteur, avec les mêmes valeurs lues à l'ampèremètre, les résultats de dosage donnent par exemple les valeurs suivantes (pour un traitement d'IK : 100 cc, pendant 10 min.).

		Dist. ampèremètre-projecteur	
		45 cm	15 cm
Fréquence 960 KHz	Intensité H.F.		
	1,00 Amp.	4,30 mg d'I_2	9,90
	0,900	3,60	7,0
	0,800	2,40	4,5

Les erreurs possibles peuvent être cependant compensées par une mesure de puissance (balance de torsion, méthode calorimétrique) qui permet d'éliminer le paramètre intensité H.F.

B. Erreurs dans les mesures de puissance.

On a effectué la mesure de puissance par la méthode calorimétrique. Celle-ci peut être entachée d'erreurs qui peuvent provenir :

a) D'un mauvais réglage de l'électrode ou d'un manque d'accord ; il y a échauffement parasite de la masse du projecteur qui restitue une partie de l'énergie non utilisable sous forme calorifique qui vient s'ajouter à l'énergie calorifique provenant de la dégradation de l'énergie ultrasonique dans le liquide test.

b) Si on soumet le quartz à des tensions trop élevées, son rendement électromécanique diminue au profit d'un échauffement du cristal qui par conduction cède son énergie calorifique au liquide test.

c) Avec un bon réglage de fréquence et d'électrode et en fonctionnant sous des tensions moyennes, il existe néanmoins un effet de chauffage dû au mauvais rendement électromécanique du quartz qui n'est pas à négliger. On peut l'éliminer par la comparaison entre l'analyse calorimétrique et la mesure de pression de radiation sonore, au niveau du quartz, par une balance ou un pendule.

Dans nos essais l'erreur de mesure calorimétrique attribuable à cet effet s'est révélée ne pas dépasser 3 %.

d) Du rayonnement thermique dû à la différence de température existant entre le vase et le milieu ambiant. Afin de limiter cette erreur, on a procédé à une mesure calorimétrique en deux temps :

— 1° mesure de l'échauffement du liquide test par transformation dans son sein d'une énergie électrique connue par une résistance, pendant un temps *t*.

— 2° mesure de l'échauffement d'une même quantité du liquide test, dans le même vase et soumis aux ultrasons pendant le même temps.

Pour ces deux mesures on appliquera de préférence la méthode de compensation de RUMFORD. A cet effet on détermine préalablement l'écart T° de température obtenu avec les U.S. pour les conditions de travail du générateur. Puis on recommence la mesure en partant d'une température du liquide test égale à $t - \frac{T°}{2}$ (*t* = température ambiante) ; ceci permet une compensation des pertes et des gains par rayonnement.

Remarque. — La méthode calorimétrique ne donne qu'une image partielle de la puissance acoustique dissipée par le quartz. Elle ne permet pas de déterminer avec précision la pression de radiation, ni l'énergie de cavitation. Il ne nous appartient pas de discuter ce problème ici, et nous avons considéré que malgré son imperfection connue, cette méthode donnait cependant un reflet homogène d'une émission hétérogène.

III. ERREURS DUES AUX VARIATIONS DU MILIEU EXTÉRIEUR ET DE LA SOLUTION ULTRASONNÉE.

Température. Gaz dissous. — DOGNON et SIMONOT ont bien montré l'importance de la température de la solution d'IK, ou de sa teneur en gaz dissous sur le rendement de la réaction et nous ne reviendrons pas sur ce point. Nous avons montré par ailleurs que dans les limites des essais décrits ces deux facteurs n'intervenaient pas.

Influence de la hauteur d'eau dans la cuve d'ultrasonnation.

Le vase contenant la solution à ultrasonner repose le plus souvent dans la cuve du générateur, celle-ci étant remplie d'eau. Nous nous sommes aperçus que malgré la stabilité de la position de la cuve par rapport au quartz, la quantité d'eau du vase influait sur le rendement de la réaction. Voici à titre d'exemple les chiffres trouvés dans diverses analyses, où la hauteur d'eau au-dessus du niveau du quartz atteignait 7 cm dans un cas et 15 cm dans l'autre.

Fréquence 320 KHz - 33 watts - 10 minutes - 30° C.

Hauteur d'eau	I_2 dégagé en mg.
7 cm.	5,85 — 5,65 — 5,7 — 5,65
15 cm.	7,55 — 7,4 — 7,1 — 7,45

Influence de la distance entre le quartz et le vase.

Dans des essais comparatifs, le vase reposera toujours à la même distance du quartz. En effet, si l'on place le vase à ultrasonner à une grande distance du quartz, bien que le geyser soit plus important l'oxydation est plus faible. Les chiffres suivants expriment bien ce phénomène.

Fréquence 640 KHz - 600 mA - 10 minutes

Distance du quartz	35 mm	150 mm
mg. d'iode libérés	10,72	8,75
	11,09	8,17
	11,40	8,91

Conclusions.

Nous avons essayé de préciser les conditions techniques nécessaires au contrôle et à la fidélité de reproduction du traitement d'une substance aux ultrasons.

La vérification des nombreux facteurs entrant en jeu dans la mise en vibration du cristal d'une part, les qualités du vase et sa position d'autre part, sont parmi les facteurs essentiels permettant d'obtenir des résultats reproductibles. Nous devons, néanmoins, souligner que dans les expériences relatées précédemment, et malgré les précautions prises, la dispersion des résultats reste de ± 6 %.

Il apparaît comme étant souhaitable que les chercheurs précisent dans leurs travaux les détails de technique qui ont été soulignés afin que les résultats puissent être reproduits.

SUR L'UTILISATION CHIMIQUE DE L'ÉNERGIE ACOUSTIQUE ÉMISE PAR LE QUARTZ DANS LES RÉACTIONS ULTRASONORES

par R. O. PRUDHOMME, D. PICARD et R. G. BUSNEL

Présenté au IIe Congrès International de Biochimie - Paris, juillet 1952

Manuscrit reçu le 13-12-52

SOMMAIRE

Les auteurs ont étudié le mécanisme quantitatif énergétique de la réaction d'oxydation de l'iodure de potassium soumis aux ultrasons en solution aqueuse, en fonction de la longueur d'onde. Le rendement de la réaction a été calculé en appliquant la formule qui tient compte de l'énergie ultrasonore qui est utilisée pour libérer l'atome-gramme d'iode. L'énergie utilisée pour libérer les radicaux OH, qui sont à la base des oxydations, représente moins de 1/1.000e de l'énergie acoustique dissipée.

Nous avons antérieurement précisé (1) certaines valeurs du rendement de la réaction d'oxydation de l'iodure de potassium soumis aux ultrasons en solution aqueuse, en fonction de l'énergie acoustique mise en jeu et à diverses fréquences, dans des conditions déterminées qui ont été déjà décrites.

Nous nous sommes proposé d'étudier le mécanisme quantitatif énergétique de cette réaction.

Les dosages sur lesquels nous appuyons nos calculs ont été effectués en ondes stationnaires, à des fréquences et avec des puissances variables (192 - 240 - 297 - 320 - 412 - 640 - 720 - 795 et 960 HKz.) sur un volume de 100 cc d'une solution d'iodure de potassium à 5 %, en présence de 4 cc d'une solution à 50 % d'acide sulfurique (voir l'article précédent pour le détail de la méthode suivie).

Avec les divers auteurs qui ont étudié la réaction (HAISSINSKI (2), PRUDHOMME (3), FRENSDORFF (4), WEISSLER (5) on peut concevoir le schéma de la réaction selon la formule :

$$H_2O \rightarrow H + OH \text{ avec une consommation de 118 k.cal.}$$
$$\text{et } OH + I^- = \tfrac{1}{2} I^2 + OH^-$$

Donc, pour libérer 127 g. d'iode, on doit fournir une quantité d'énergie de 118 k. cal., soit E.

L'énergie ultrasonore totale a été mesurée par méthode calorimétrique — soit W.

Calculons l'énergie ultrasonore utilisée E' pour libérer un atome-gramme d'iode, à partir d'une solution aqueuse d'iodure de potassium.

On trouve :

$$E' = \frac{\dfrac{W \times \text{poids atomique de l'iode en gm. } (127.10^3)}{\text{Equivalent mécanique de la chaleur } (4{,}18)}}{\dfrac{\text{Quantité d'iode dégagée en mg}}{\text{Temps en secondes}}}$$

Le rendement énergétique sera :

$$R = \frac{E}{E'}$$

Prenons un exemple numérique :

Fréquence : 960 KHz. Puissance ultrasonore : 75 W.

Temps d'irradiation : 20 minutes. I^2 dégagé : 20 mg.

Nous trouvons :

E' = 142.500.000, c'est-à-dire l'énergie dépensée pour libérer par ultrasonnation un atome d'iode (*).

D'où le rendement :

$$R = \frac{118.000}{142.500.000} = 0{,}000828$$

soit en % : $R \times 100 = 0{,}0828$

L'énergie utilisée pour provoquer l'oxydation de l'iodure de potassium par les ultrasons est donc inférieure au millième de l'énergie totale mise en jeu.

Nous avons fait une série de calculs de ces rendements pour diverses fréquences, et on obtient les valeurs suivantes pour une irradiation de 10 minutes.

(*) Le chiffre est une valeur approchée. Sa valeur réelle donne 142, 419, 252, 8625.

Fréquences en KHz.	Puiss. acoust. en watts	Val. moy. de 4 dos. en mg I_2	Fract. énergét. utilisée
960	79	10,2	0,000837
	46,5	4,9	0,000681
	28	1,4	0,000332
795	128	11,0	0,000556
720	83	11,7	0,000915
	42	3,3	0,000515
	30	1,4	0,000314
640	80	8,1	0,000662
	39	3.0	0,000498
	27	1,5	0,000367
612	82	10,3	0,000810
	44,5	4,8	0,000707
	33	3,1	0,000608
412	77	10,2	0,000858
	41	5,9	0,000620
	28	2,0	0,000462
320	77	10,2	0,001092
	42,5	6,8	0,001035
	27	3,3	0,000792
297	40	5,5	0,000905
240	40	6,9	0,00111
	24,5	2,8	0,000740
192	49,5	8,1	0,00106
	29,5	2,2	0,000484

En conclusion, l'énergie utilisée pour libérer les radicaux OH qui, comme on le pense, sont à la base des oxydations produites dans les solutions aqueuses par les ultrasons, est une partie extrêmement faible (moins d'un millième) de l'énergie totale acoustique mise en jeu.

Institut Pasteur de Paris
et Laboratoire de Physiologie Acoustique
de la Recherche Agronomique.

BIBLIOGRAPHIE

(1) Busnel R. G., Picard D. et Bouzigues H. — IIe Congrès International de Biochimie, Paris, juillet 1952.
(2) Haissinsky M. et Prudhomme R. O. — *J. Chim. Phys.*, 1950, **47**, p. 795.
(3) Prudhomme R. O. et Grabar P. *J. Chim. Phys*, 1949, **46**, p. 323.
(4) Frensdorff K. et Clark H. *J. Chim. Phys*, 1950, **47**, p. 399.
(5) Weissler A. — *Chem. Eng. Progress Symposium Series*, **47**, n° 1, p. 22.

LES BASES DES THÉORIES DES RÉACTIONS DE LA CHIMIE ORGANIQUE

par R. D. BROWN (*)

Theoretical Physics Section, Wheatstone Department of Physics
King's College, Strand, London (**)

Manuscrit reçu le 17-12-52

SOMMAIRE

Dans une réaction bimoléculaire, il est difficile d'évaluer l'énergie de l'état de transition dont les électrons sont intermédiaires entre les électrons π et les électrons σ. On cherche donc à encadrer théoriquement cette énergie, en déterminant l'énergie du système vers le début du chemin de réaction (méthode de la molécule isolée) et au-delà de l'état de transition dans une étape théorique où l'on admet la localisation complète de certains électrons (méthode de l'énergie de localisation). Lorsque les deux méthodes conduisent au même classement de la réactivité de deux positions d'une molécule ou de molécules analogues, on peut admettre que le résultat commun est valable. Lorsque les deux méthodes sont en désaccord, il faut renoncer à prévoir la réactivité selon ces moyens simples.

La constante de vitesse, *k*, de la réaction d'une molécule organique conjuguée avec des réactifs tels que : NO_2^+, Ph., OsO_4, etc. peut être exprimée en fonction de l'énergie d'activation et de l'entropie d'activation (GLASSTONE, LAIDLER and EYRING, *Theory of Rate Processes*, Mc Graw-Hill, 1941) :

$$k = \frac{KT}{h} \exp (\Delta S^{\neq}/R) \exp (-\Delta E^{\neq}/RT)$$

Afin de discuter théoriquement une telle constante de vitesse il est usuel d'adopter certaines hypothèses simplificatrices. Tout d'abord nous devons admettre que pour un réactif donné, $\Delta S^{\neq}$ est constant pour toutes les positions dans tous les systèmes conjugués. Dans de nombreux cas on sait que c'est une bonne approximation (SCHEFFER and BRANDMMA, *Rec. Trav. Chim.*, 1926, **45**, 522 ; INGOLD and NATHAN, *J. Chem. Soc.*, 1936, 222 ; STUBBS and HINSHELVOOD, *ibid.*, 1949, S 71 ; MELOCHE and LAIDLER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1951, **73**, 1712), mais nous devons nous attendre à ce qu'elle devienne mauvaise lorsque l'encombrement stérique intervient.

Cependant nous admettrons en général que plus est petit $\Delta E^{\neq}$, plus rapide est la réaction. L'énergie d'activation sera la somme de la contribution des électrons π et de celle des électrons σ :

$$\Delta E^{\neq} = \Delta E^{\neq}_{\pi} + \Delta E^{\neq}_{\sigma}$$

Il est habituel d'admettre que $\Delta E^{\neq}_{\sigma}$ est le même pour toutes les positions dans un système conjugué, ce qui est raisonnable en vertu de la grande localisation des électrons σ. Notre discussion des réactivités relatives des systèmes conjugués peut alors se réduire à la considération de $\Delta E^{\neq}_{\pi}$.

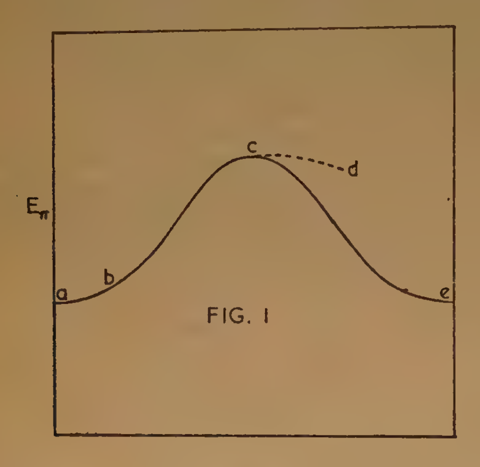
Pour aller plus loin il est nécessaire de considérer des types particuliers de réactions. En général on peut dire que les réactions des systèmes conjugués sont gouvernées par deux effets électroniques relativement distincts : effet provenant de la charge électro-statique sur les ions, et effet relié au changement dans le degré d'insaturation de certaines parties des systèmes conjugués. Le premier a été discuté en détail, à la fois classiquement (INGOLD, *Chemical Reviews*, 1934, **15**, 225), et selon la mécanique ondulatoire (COULSON et LONGUET HIGGINS, *Revue Scientifique*, 1947, **85**, 929), c'est pourquoi dans le présent exposé l'attention sera attirée sur le second aspect du problème. Pour cela on procédera à un examen détaillé des réactions de substitution que peuvent donner les systèmes conjugués avec les radicaux libres. Ces réactions consistent en le remplacement bi-moléculaire d'un atome d'hydrogène du système conjugué par un radical R. Initialement l'atome de carbone subissant la substitution avait l'hybridation sp^2. Mais quand le radical s'accroche, l'hybridation devient sp^3, l'atome d'hydrogène sortant du plan de l'anneau. La nouvelle liaison C-R sera formée par l'interaction de l'électron célibataire du radical avec l'un des électrons π du système conjugué. Ainsi le radical R tend à localiser un électron π sur l'atome de carbone. Ce procédé de localisation consistant dans le retrait d'un électron π et d'un atome de carbone du système conjugué initial, n'arrive pas à terme dans l'état de transition parce que C...R est seulement incomplètement formée.

Considérons maintenant la variation de l'énergie E_{π} des électrons π du système conjugué, lorsque les

(*) Première conférence du cycle 1952 du Centre de Chimie Théorique de France.

(**) Actuellement aux : William Ramsay and Ralph Forster Laboratories, University College, London W. C. 1.

réactifs s'approchent le long du chemin de réaction (fig. 1). L'état a représente les réactifs entièrement séparés, dans l'état b ils commencent juste à interréagir. Au point c le complexe activé est formé et au point e les produits formés sont séparés. Dans la réaction de substitution radicalaire, la localisation de l'électron π sur l'atome de carbone est plus grande dans le complexe activé, dans le produit final la délocalisation est à nouveau totale, et il ne diffère du produit original que par le remplacement de H par R. La localisation n'arrive donc à terme à aucun stade de la réaction. Nous pouvons cependant imaginer que cette localisation arrive à terme. Quand le degré de localisation croît depuis celui du complexe activé jusqu'à son maximum, l'énergie des électrons π suivra un certain chemin (théorique) représenté par la ligne tiretée qui se termine au point d.



Chemin de réaction.

Si nous considérons la courbe d'énergie des électrons π pour une même réaction, mais pour différents atomes d'un système conjugué, l'atome dont la courbe d'énergie est la plus basse au point c sera la plus réactive (c'est-à-dire aura la plus petite énergie d'activation). Mais le complexe activé est un système difficile à traiter théoriquement ; il contient en effet des électrons intermédiaires entre les électrons π et σ qui ne sont pas faciles à traiter théoriquement selon la méthode des orbitales moléculaires. Cependant les positions relatives des courbes d'énergie peuvent être déterminées à deux autres étapes de la réaction, en b ou en d. En principe si les positions relatives sont connues en b ou en d, on peut en déduire ce qui se passe en c à condition que les courbes ne se coupent point. Différentes possibilités de croisement ont été discutées ailleurs (R. D. BROWN, *Quaterly Reviews*, 1952, **6**, 63). Il est clair que le croisement s'est produit si les positions relatives des deux courbes à l'étape b ne donne pas le même résultat qu'à l'étape d ; au contraire, si les deux groupes de données coïncident, l'un ou l'autre peut être pris comme critère pour la détermination des positions relatives des courbes au point c, c'est-à-dire comme critère qualitatif de classement des énergies d'activation. La technique selon laquelle les positions relatives des courbes d'énergies sont déterminées au point d est appelée la méthode de localisation. A cette étape la localisation est complète, nous avons simplement à calculer le changement d'énergie des électrons π quand un atome et un électron sont totalement retirés du système conjugué. Ainsi pour le benzène :



le changement de l'énergie des électrons π en allant de a à d est donné par l'énergie de localisation atomique A :

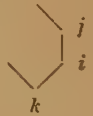
$$A = E^r_\pi - E_\pi$$

Dans la théorie de la localisation on admet que plus A est petit, plus la position est réactive :

A (α) ← → A (β)

Ainsi dans le cas du naphtalène A (α) est plus petit que A (β), donc la position α du naphtalène doit être plus réactive que la position β.

Considérons maintenant la détermination des positions relatives des courbes à l'étape b. Nous désignerons cette méthode sous le nom d'approximation de la molécule isolée, car les quantités caractérisant les réactivités relatives des différentes positions de cette étape de la réaction sont des propriétés de la molécule isolée, indépendantes des réactifs. En effet nous calculons l'accroissement dans l'énergie des électrons, nécessaire à produire une quantité infinitésimale de localisation sur les différentes positions. Dans le traitement par la méthode des orbitales moléculaires, l'interaction des électrons π sur des atomes adjacents (c'est-à-dire i et j, ou i et k) est caractérisée par l'intégrale de résonance β_{ij} ou β_{ik}) :



La localisation d'un atome par rapport à ses voisins, c'est-à-dire la diminution de la conjugaison de l'atome, est obtenue par la diminution de l'intégrale de résonance de toutes les liaisons entourant l'atome. Il est usuel, dans la méthode des orbitales moléculaires, d'admettre que toutes les liaisons C-C d'un système conjugué isolé ont même intégrale de résonance, c'est-à-dire :

$$\beta_{ij} = \beta_{ik} = \beta$$

étant l'intégrale de résonance standard d'une liaison benzénique. La localisation de l'atome i sous l'approche de R correspond au processus dans lequel les deux intégrales de résonance β_{ij} et β_{ik} varient simultanément de leur valeur initiale jusqu'à 0. Quand le changement dans ces intégrales de résonance est petit la variation de l'énergie des électrons π peut s'écrire :

$$\delta E_\pi = \partial E_\pi/\partial\beta_{ij}\ \delta\beta_{ij} + \partial E_\pi/\partial\beta_{ik}\ \delta\beta_{ik}$$

Si nous posons $\delta\beta_{ij} = \delta\beta_{ik} = x$ (x est un paramètre exprimant le degré de localisation), et utilisons la définition de l'indice de liaison (Coulson, *Proceedings of the Royal Society*, 1939, A **169,** 413).

$$2\ p_{ij} = \partial E_\pi/\partial\beta_{ij}$$

La variation d'énergie devient :

$$\delta E_\pi = 2\ x\ (p_{ij} + p_{ik})\ \beta$$

Cette expression peut être exprimée plus élégamment en introduisant la valence libre. Cette dernière est définie pour le ième atome par :

$$F_i = (\text{constant}) - (p_{ij} + p_{ik})$$

De sorte que l'expression finale pour la variation de l'énergie s'écrit :

$$\delta E_\pi = (\text{constant}) - 2\ x\ F_i\ \beta$$

Il est clair que le procédé de localisation correspond à une variation du paramètre x depuis sa valeur initiale 0 jusqu'à la valeur — 1. Il est normal de définir l'étape b comme correspondant à quelque arbitraire, petite valeur négative de x. Alors le plus bas accroissement de l'énergie des électrons π à l'étape b apparaîtra pour les positions de plus grandes valences libres. La valence libre d'une position peut donc être regardée comme une mesure de sa localisabilité.

Si maintenant nous comparons les résultats des calculs utilisant ces deux méthodes d'approximation, on trouve que dans la grande majorité des cas la position pour laquelle la courbe d'énergie est la plus basse au point b est aussi la position pour laquelle la courbe est la plus basse au point d ; il est alors probable qu'il en sera de même au point c.

Tableau I

Molécule	Position	A(-β)	F
Benzène		2.54	0.40
Naphtalène	α	2.30	0.45
Anthracène	9	2.01	0.52
Phénanthrène	9	2.31	0.45
Diphényle	2	2.40	0.44
Styrène	β	1.70	0.82
Stilbène	α	2.16	0.48
Butadiène	1	1.64	0.84
Hexatriène	1	1.52	0.86

Pour les molécules d'hydrocarbures qui ne possèdent pas de cycles impairs c'est toujours le cas. Des valeurs représentant l'énergie de localisation et les valences libres des positions correspondant aux courbes d'énergie les plus basses, sont données dans le tableau I pour un certain nombre d'hydrocarbures.

Quand cependant les deux approximations tombent en désaccord, il n'est plus possible de prédire quelle est la position la plus réactive. Un exemple de cet incident a été rencontré pour le diphénylène (R. D. Brown, *Trans. Faraday Soc.*, 1950, **46,** 146) :

	Position	A(-β)	F
Diphénylène	1	2.408	0.376
	2	2.352	0.369

Dans ce cas les courbes d'énergie des électrons π pour les positions 1 et 2 doivent se croiser quelque part entre l'étape d et l'étape b et nous ne pouvons pas prédire quelle courbe est la plus basse dans l'étape c. D'ailleurs dans le cas de cette molécule la détermination expérimentale de la position la plus réactive n'a pas encore été tentée.

On rencontre une autre difficulté dans l'emploi de la valence libre. Quand un atome est localisé par réduction des intégrales de résonance des liaisons qui l'entourent, il est aussi indispensable dans le cas des substitutions radicalaires qu'un électron π soit localisé sur lui en même temps. Or il arrive que, dans de nombreux cas, la réduction des intégrales de résonance provoque la localisation de 0 ou de 2 électrons π. Ceci se produit parce que l'atome localisé introduit une orbitale non liante pour un électron π localisé. Si la molécule résiduelle est telle que l'électron célibataire qui subsiste après la localisation d'un électron π doit occuper une orbitale antiliante, il préférera occuper l'orbitale localisée, et les deux électrons π tendront alors à se localiser sur l'atome

localisé. Si au contraire l'électron célibataire restant peut occuper une orbitale liante dans la molécule résiduelle alors l'électron π localisé tendra à se coupler avec lui dans l'orbitale liante et il n'y aura pas d'électron localisé sur l'atome localisé. C'est seulement quand l'électron célibataire occupe dans la molécule résiduelle une orbitale non liante, que l'autre électron π pourra se localiser sur l'atome. Dans ce cas nous rencontrons une paire d'orbitales dégénérées, une sur l'atome localisé, l'autre sur la molécule résiduelle, et la demande du radical réagissant sera suffisante pour localiser un électron π sur chacune de ces orbitales non liantes.

Les positions où le nombre requis d'électrons π n'est pas localisé sur l'atome localisé seront moins réactives que l'on pourrait s'y attendre, d'après la considération de leurs valences libres, parce qu'il y aura trop peu ou trop d'électrons π pour former la liaison C...R.

On peut montrer (R. D. BROWN, sous presse) que les positions de très haute ou très basse densité électronique seront anormales de cette façon. De sorte que nos conclusions peuvent être rassemblées de la façon suivante :

Une position ayant une très haute ou une très basse densité sera moins apte à la substitution radicalaire que ne le laisse supposer sa valence libre.

Il est aisé de montrer que cette difficulté ne peut arriver dans le cas des hydrocarbures conjugués du type communément étudié par les chimistes organiciens (comme le naphtalène, le phénanthrène, le butadiène et tous les hydrocarbures qui ne contiennent pas de cycles impairs) parce que les molécules résiduelles posséderont toujours l'orbitale non liante requise. En conséquence on peut considérer que les valences libres donnent une bonne indication de la réactivité vis-à-vis des radicaux de cette classe de composés, et ceci a été récemment démontré expérimentalement d'une façon tout à fait convaincante (KOOYMAN and FARENHORST, *Nature*, 1952, **169**, 163). Cependant dans d'autres classes de composés comme les dérivés substitués du benzène, les composés hétéro-cycliques et les hydrocarbures contenant des cycles impairs (comme l'azulène) l'emploi de la valence libre n'est pas conseillé.

THÉORIE DES GAZ. XV. ÉTATS CORRESPONDANTS ARGON, OXYGÈNE, NÉON

par JACQUES DUCLAUX

Manuscrit reçu le 17-12-52

SOMMAIRE

Une nouvelle définition des états correspondants permet d'en préciser la notion. L'oxygène et l'argon obéissent à la loi des états correspondants à quelques dix millièmes près. Par contre, le néon et l'argon n'ont pas d'états correspondants. L'emploi de la courbe de base permet de comparer très facilement les résultats des divers expérimentateurs et révèle entre eux des différences de plusieurs millièmes, dix fois supérieures aux écarts relatifs des mesures de chacun d'entre eux.

La notion d'états correspondants, fondée au début sur l'étude des gaz, s'est étendue ensuite aux autres états de la matière. Sous sa forme actuelle, elle n'est pas établie sur des chiffres précis et reste assez floue. Pour la représenter on emploie généralement des diagrammes tels que celui de BAUER, MAGAT et SURDIN (1) qui ne permettent d'atteindre qu'une approximation de l'ordre de 1 %. Si l'on veut avoir des chiffres on est obligé, dans le cas des gaz qui est le plus facile, de faire intervenir dans la définition des états correspondants le volume critique qui est mal connu. Ce volume est une simple abstraction mathématique. Pour l'expérimentateur c'est le point d'inflexion d'une courbe très plate et il serait illusoire de vouloir en fixer la position à 1 % près. Sa détermination au moyen du diamètre rectiligne est un artifice sans valeur, car rien ne prouve que le diamètre reste rectiligne jusqu'au bout. Plus on étudie le point critique, plus on voit qu'il est dangereux de recourir à l'extrapolation pour déterminer sa nature.

La théorie des gaz fondée sur la condensation progressive permet de définir les états correspondants d'une manière nouvelle, sans faire intervenir les données critiques. Je rappelle que pour être sous des états correspondants deux gaz doivent d'abord être *isocondensés;* c'est la condition essentielle. Ensuite, le rapport du volume réel au co-volume doit être le même pour les deux ; cette deuxième condition est accessoire et a pour but de permettre une comparaison avec la conception ordinaire des états correspondants.

Pour que deux gaz puissent être isocondensés il est nécessaire et suffisant que leur compressibilité soit représentée par la même courbe de base (2). Cela ne se produit pas toujours ; ainsi l'oxygène et l'hydrogène n'ont pas la même courbe de base et n'existent pas sous des états correspondants. Mais l'oxygène et l'argon, dont nous allons nous occuper dans ce qui suit, ont la même courbe de base. Plus exactement, en admettant qu'ils ont la même, nous ne constatons aucun désaccord avec l'expérience, avec une précision de l'ordre du dix-millième, cent fois meilleure que celle que permet la théorie actuelle.

Pour l'établir il suffit de calculer la courbe de base de l'oxygène et de vérifier qu'elle est valable pour l'argon avec la même approximation. Cette vérification est contenue implicitement dans quelques résultats antérieurement publiés, mais n'a pas été faite en chiffres. Nous avons admis alors que la courbe de base était purement empirique. C'est ce que nous ferons encore ici, cherchant à vérifier la loi des états correspondants sans l'interpréter.

Des mesures de la compressibilité de l'argon ont été faites au laboratoire de Leyde, d'autres par HOLBORN. Elles s'étendent entre — 121° (la température critique étant — 122°4) et + 400°, pour des pressions de 1 à 100 atmosphères.

Afin qu'il ne reste pas de doute, les calculs ont été faits pour les 164 mesures. L'écart moyen (*obs-calcul*) sur la valeur de PV est 0,00043 et la répartition des écarts est la suivante :

0,000 0 et 0,000 1	50 écarts
0,000 2 et 0,000 3	42 —
0,000 4 et 0,000 5	22 —
0,000 6 et 0,000 7	16 —
0,000 8 et 0,000 9	12 —
0,001 0 et 0,001 1	11 —
> 0,001 1	11 —

Le maximum est 0,0021 et l'écart probable 0,00025. Il ne semble pas qu'il soit supérieur aux erreurs expérimentales. Celles-ci sont difficiles à chiffrer : le nombre des points déterminés à chaque température est trop petit (en général moins de 10)

pour qu'on puisse tracer avec certitude une courbe moyenne et faire une statistique des écarts par rapport à cette courbe. Certains nombres isolés permettent cependant une appréciation. Par exemple à — 119°20 deux pressions très voisines (37,64 et 37,72 atm.) donnent des chiffres expérimentaux qui diffèrent de — 0,0005 et + 0,0010 des chiffres calculés d'après la courbe de base. Sur une aussi faible étendue celle-ci ne peut être en défaut et par suite les deux mesures diffèrent réellement de 0,0015. A — 109°88 deux mesures à 31.52 et 31.93 atmosphères donnent de même une différence de 0,0014. Des erreurs de 0,001 ne sont donc pas exceptionnelles et les écarts les plus grands que nous trouvons (0,0019-0,0020-0,0021, chacun une fois) n'ont pas de signification. Je rappelle que le calcul peut introduire une erreur arithmétique de 0,0002.

Comme il fallait s'y attendre, les écarts sont en relation avec la difficulté des mesures, et plus grands aux températures élevées ou très basses qu'aux températures moyennes. Les plus considérables apparaissent vers — 110°. Ils sont très irréguliers et n'ont pas de signification.

Limites de validité. — Les limites entre lesquelles la loi des états correspondants s'applique sont très étendues et dépassent apparemment le champ couvert par l'expérience. Aux plus basses températures (à une distance de 1°8 du point critique pour l'oxygène et 1°2 pour l'argon) la loi est exacte jusqu'à 52-55 atmosphères (tant que le volume n'est pas inférieur au volume critique).

Vers — 100°, la validité s'étend jusqu'à 70 atm.
Vers — 50°, la validité s'étend jusqu'à 85 atm.
Au-dessus de 0°, la validité s'étend au-delà de 100 atm.

En dehors de ces limites on ne peut rien dire, notamment au voisinage du point critique pour des pressions notablement supérieures à la pression critique. Dans cette région la courbe de base, fondée sur la compressibilité de l'oxygène, est mal déterminée par sept points seulement dont six, relatifs à la température de — 116°99, ne sont pas concordants. En ces points les mesures sont très difficiles, la compressibilité étant anormalement grande. Quand la pression passe de 49,87 à 50,89 atmosphères (soit une augmentation de 2 %) le volume passe de 0,00427 à 0,00300 c'est-à-dire diminue de 30 % ; la moindre erreur sur la pression se traduira donc par une erreur quinze fois plus grande sur le produit PV. Dans toute cette région on ne peut affirmer ni que la loi des états correspondants est exacte, ni qu'elle est inexacte.

Températures correspondantes. — Les concordances numériques que nous venons d'obtenir nous amènent à énoncer ainsi la loi des états correspondants :

Si nous considérons une isotherme de l'oxygène à une température quelconque T_0, *il existe pour l'argon une température* T_A *pour laquelle son isotherme est superposable à celle de l'oxygène ;* les différences, s'il y en a, étant de l'ordre du dix-millième.

Ce résultat est essentiel et dépasse de beaucoup le cas particulier de l'oxygène et de l'argon. Il signifie en effet que la courbe de base, dont le rôle est capital dans la compressibilité et la liquéfaction, ne dépend que d'un seul paramètre. On comprend que ce paramètre puisse avoir la même valeur pour deux gaz différents. Au contraire si la courbe dépendait de deux paramètres il serait invraisemblable que tous deux fussent les mêmes. Ainsi toute théorie qui ferait dépendre la compressibilité à une température déterminée de plus d'un paramètre (en dehors du co-volume) doit *a priori* être rejetée.

Il en est de même de certaines formules telles que celle du viriel. Aux basses températures, la formule du viriel contient cinq paramètres indépendants, tous fonction de la température. Nous obtenons le même résultat avec quatre seulement, dont deux indépendants de la température. Il est donc certain que la formule du viriel complique inutilement les choses. Il est d'ailleurs impossible d'en déduire la loi des états correspondants et de ce fait nous pouvons dire qu'elle tourne le dos à la réalité.

Il est d'ailleurs remarquable que le paramètre unique dont dépend la courbe de base soit le même pour deux gaz aussi différents que l'oxygène et l'argon. On pourrait plutôt s'attendre à l'identité des courbes de l'argon et du néon. Or ce n'est pas ce que l'on constate. Des calculs, dont je ne donnerai ici que le résultat final, montrent que la théorie de la condensation progressive s'applique aussi bien au néon qu'aux autres gaz. Mais la courbe de base est différente et il n'y a pas d'états correspondants entre le néon et l'argon.

Revenons maintenant aux températures correspondantes T_0 de l'oxygène et T_A de l'argon. La théorie ne nous apprend rien sur les relations entre T_0 et T_A, puisque nous les définissons sans nous servir de la température critique. Ces relations doivent être fixées par l'expérience.

Pour des gaz qui ont la même courbe de base, les températures correspondantes sont celles pour lesquelles le facteur F a la même valeur. Les valeurs de ce facteur pour l'oxygène et pour l'argon sont portées sur la figure 1. La dispersion des points traduit l'incertitude des données expérimentales. Cette incertitude, négligeable aux basses températures (le facteur F étant connu à quelques millièmes près) devient importante aux hautes températures, parce

que les variations du produit PV sont alors trop faibles.

Les mesures de HOLBORN ont été portées à part ; elles donnent des nombres systématiquement supérieurs à ceux de K. ONNES et nous verrons tout à l'heure l'origine probable de ce désaccord. Bien qu'il

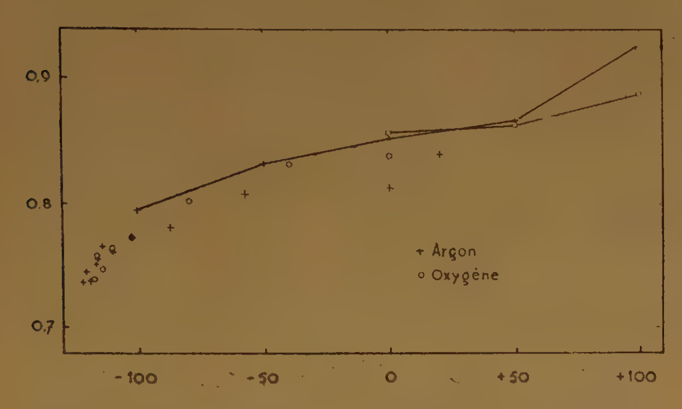


Fig. 1. — Valeurs du facteur F en fonction de la température centigrade. Les mesures HOLBORN sont reliées par un trait continu.

soit manifeste, il est évident, d'après l'aspect de la figure, que les valeurs de F pour l'oxygène et l'argon sont à toute température très voisines. Les températures critiques sont aussi très voisines : 154°3 K pour l'oxygène et 150°7 K pour l'argon. Nous ne serons donc pas en désaccord avec l'expérience si nous disons que les températures correspondantes sont les mêmes multiples des températures critiques. Nous retrouvons ainsi la loi ordinaire des températures correspondantes. Mais l'expérience ne permet pas de dire si elle est rigoureuse ou seulement approchée.

En plus, les valeurs du facteur F dépendent pour chaque gaz du chiffre admis pour le co-volume et ce chiffre est mal déterminé. Mais quelle que soit sa valeur, la variation de F avec la température est la même. Ici encore nous pouvons penser que cette variation, elle aussi, *ne dépend que d'un seul paramètre,* au moins pour les gaz qui peuvent exister sous des états correspondants. Le fait que ce paramètre est le même pour les gaz aussi différents que l'oxygène et l'argon suggère qu'il doit être de nature cinétique et non spécifique, ce qui rapproche le comportement des gaz réels de celui des gaz parfaits pour lesquels la spécificité est nulle. Toutefois ce résultat est moins assuré que celui qui concerne l'identité des courbes de base, car au lieu d'une concordance à quelques unités pour 10.000 nous avons une concordance à quelques unités pour 1.000 aux basses températures et pour 100 au-dessus de 300° K.

Par la méthode que nous suivons le problème général des états correspondants est divisé en plusieurs problèmes élémentaires. Le premier — la superposition des isothermes — est résolu d'une manière entièrement satisfaisante. Le second — déformation des isothermes avec la température — est beaucoup plus difficile, faute de données expérimentales, et nous oblige à dépasser quelque peu l'expérience.

Comparaison des mesures. — L'emploi de la courbe de base permet une comparaison facile entre les données expérimentales des divers auteurs. Jusqu'ici cette comparaison était si difficile qu'elle ne semble avoir été faite par personne. Pour nous en tenir au cas de l'argon, sa compressibilité a été mesurée par HOLBORN et par KAMERLINGH ONNES, mais à des températures et sous des pressions différentes. Pour juger de la valeur des mesures il faut voir avant tout si elles sont compatibles. Si nous voulons les comparer par la formule de VAN DER WAALS (ou une formule dérivée), ce qui n'est possible que dans les limites de validité de cette formule, nous devrons d'abord calculer les valeurs des paramètres a et b pour toutes les séries de mesures K. ONNES, ce qui ne peut se faire que par de longs tâtonnements ; puis interpoler pour les températures HOLBORN. Cette interpolation est fort aléatoire, car elle doit donner des résultats exacts à mieux qu'un millième en partant de chiffres dont la variation avec la température est très irrégulière.

Avec l'équation du viriel le travail se présente bien plus mal encore. Pour chaque température ONNES ce n'est plus deux paramètres que nous avons à déterminer, mais quatre ou cinq. Il est vrai que ce calcul a été fait par les auteurs et que les résultats sont donnés dans leurs mémoires. Mais ils ne nous

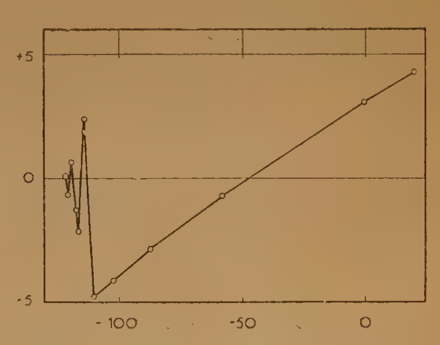


Fig. 2. — Variation avec la température centigrade du quatrième coefficient du viriel 10^{12} D (terme en V^{-4}) pour l'argon, d'après K. ONNES.

avancent pas beaucoup, car nous ne pouvons pas aller plus loin. L'interpolation pour les autres températures est impossible à cause de l'irrégularité des variations. On en jugera par la figure 2 qui donne les variations en fonction de la température du quatrième coefficient du viriel pour l'argon. Je me suis assuré en refaisant les calculs que ces variations étaient réelles. Leur irrégularité montre bien que ce coefficient n'a aucun sens physique ni aucune valeur ; en tout cas l'interpolation est impossible. A cet égard comme à beaucoup d'autres l'équation du viriel est la plus mauvaise de toutes les équations d'état, car on se demande à quoi peut servir une formule qui ne permet pas les calculs numériques. Au contraire en partant de la courbe de base la comparaison est facile et rapide. Je l'ai faite de deux manières équivalentes, soit en rapportant les mesures de K. ONNES à celles de HOLBORN prises comme étalons, soit en suivant la marche inverse. A 0° les valeurs ONNES de PV sont systématiquement supérieures à celles de HOLBORN, les différences étant à pression croissante :

0,0031 0,0034 0,0050 0,0044 0,0041 0,0031

A — 100° les différences sont irrégulières :

+ 0,0006 + 0,0030 + 0,0034 + 0,0029 + 0,0017
— 0,0011 — 0,0020

On voit que les écarts sont de plusieurs millièmes.

On pourrait s'étonner, dans ces conditions, que l'emploi de la courbe de base permette d'obtenir un accord à quelques dix-millièmes près, et se demander si cet accord a un sens. Pour représenter les deux séries de mesures, nous devons employer deux séries de paramètres, différentes et inconciliables. Cette manière de faire semble très illogique, mais est au fond raisonnable. Pour ce qui concerne les températures, l'emploi de la courbe de base exige seulement que toutes les mesures, à — 100° par exemple, aient été faites à la même température, qu'elle soit ou non égale à — 100°. Une différence dans les échelles de température doit conduire à des paramètres différents sans qu'il en résulte aucune objection. Pour les volumes la courbe de base ne fait intervenir que les logarithmes : ici encore une différence d'échelle doit conduire à des paramètres différents, et la situation est à peu près la même pour les pressions. Chaque isotherme expérimentale est à peu près correcte, ce qui est pour nous le point essentiel, mais les trois échelles des températures, volumes et pressions pourront présenter des variations de l'ordre du millième sans que l'accord entre l'expérience et la théorie soit infirmé.

Ceci n'empêche pas qu'une unification reste souhaitable. Nous serons souvent amenés dans la suite à corriger les nombres les uns par les autres, notamment aux températures élevées, et dans cette correction il entrera toujours une part d'arbitraire. Nous nous appuyons uniquement sur l'expérience et devons en subir les conséquences.

BIBLIOGRAPHIE

(1) BAUER, MAGAT et SURDIN. — *Journ. Phys.*, 1936, **7**, 441.
(2) DUCLAUX. — *Journ. phys.*, 1950, **11**, 641 ; Mém. XII, *Journ. Phys.*, 1952, **13**, 199 ; Mém. XIII, *Journ. Chim. phys.*, 1952, **49**, 522.

ÉTUDE THÉORIQUE DE LA CHROMATOGRAPHIE

par J. ROUBAUD-VALETTE

Manuscrit reçu le 12-1-52

RÉSUMÉ

L'analyse des résultats expérimentaux permet d'apercevoir le mécanisme de la chromatographie. La caractéristique de la présente théorie est d'admettre que l'absorption et l'élution ne sont pas instantanées. Après avoir établi l'équation de conservation du soluté, une étude détaillée des mécanismes possibles de l'adsorption permet de comparer aux résultats expérimentaux les conséquences des trois hypothèses possibles : absorption à l'intérieur d'un gel, adsorption superficielle réversible ou irréversible. L'adsorption superficielle réversible rend seule compte des particularités expérimentales. Après une étude de l'influence de la température, il est établi que des considérations de tensions superficielles permettent de prévoir la possibilité de séparation de solutés par chromatographie.

Les faits expérimentaux et la bibliographie se trouvent dans : *Fractionnement chromatographique et vitamine A*, M. SERVIGNE, P. DE MONTGAREUIL et M. PINTA, C.N.R.S., Paris, 1951.

Dans une publication récente (*), relative au dosage chromatographique de la vitamine A, se trouvent établies, à partir de résultats expérimentaux, quelques relations fondamentales entre les différents facteurs du mécanisme chromatographique. Elles permettent, en particulier, d'attribuer un sens analytique précis aux courbes d'élution.

Nous nous sommes proposés de soumettre l'ensemble de ces faits à l'analyse mathématique et d'essayer de déterminer la nature intime du mécanisme de l'adsorption et de l'élution. De nombreux auteurs ont tenté de résoudre ce problème. Tous semblent avoir fait les hypothèses suivantes :

1°) Equilibre *instantané* entre la solution et la colonne adsorbante.

2°) L'adsorption d'un corps ne modifie en rien les propriétés adsorbantes de la colonne d'alumine vis-à-vis d'un autre corps. Par suite, les résultats obtenus pour l'ensemble des corps sont la somme des résultats partiels pour chacun d'eux.

3°) Les interstices entre les grains du corps adsorbant occupent un volume négligeable.

Cette hypothèse est faite par tous les auteurs sauf, cependant, par DON DE VAUX.

4°) L'adsorption est un phénomène isotherme. Par suite, la quantité adsorbée q relative à la masse m d'adsorbant est fonction uniquement de la concentration c de la solution :

$$q/m = f(c).$$

5°) L'élution, comme l'adsorption, est caractérisée par un équilibre *instantané* entre l'éluant et la colonne d'alumine.

6°) La loi : $q/m = f(c)$ est valable aussi bien pour l'élution que pour l'adsorption ; seules, les conditions aux limites sont différentes.

7°) La portion de la colonne contenant le corps adsorbé est limitée, à l'avant comme à l'arrière, par une *discontinuité*, quantité de soluté fixée passant brusquement de 0 à q à l'avant et de q à 0 à l'arrière.

8°) La colonne adsorbante peut être considérée comme infinie.

9°) Bien qu'une analyse chromatographique soit assez lente, on suppose qu'aucun phénomène de diffusion ne vient modifier la répartition du corps adsorbé.

Ces hypothèses sont très nombreuses et, de plus, la première et la cinquième paraissent inexactes. La septième hypothèse est encore plus douteuse. Les expériences très précises citées plus haut ont montré que le front d'adsorption était nettement continu, bien que son gradient soit très élevé.

I

ÉQUATION DE CONTINUITÉ

Considérons (fig. 1) une colonne d'alumine ou de toute autre matière adsorbante. Supposons que la section de cette colonne soit de 1 cm². Portons notre attention sur une tranche d'alumine d'épaisseur Dx et située à la distance x du sommet de la colonne. Remarquons tout d'abord que, même si l'épaisseur de la tranche considérée n'est pas infiniment petite,

(*) *Fractionnement chromatographique et vitamine A.*, M. SERVIGNE, P. GUÉRIN DE MONTGAREUIL et M. PINTA, C.N.R.S., Paris, 1951.

nous pouvons toujours considérer cette épaisseur comme suffisamment faible pour que toutes les grandeurs s'y rapportant aient, le long de celle-ci, une croissance *linéaire*. Seuls, les intervalles de temps dt sont considérés comme infiniment petits.

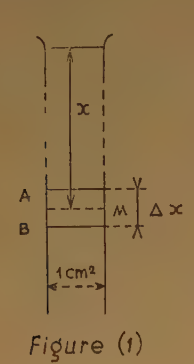


Figure (1)

Soient : U, la vitesse *constante* d'écoulement de la solution. $C(x, t)$, la concentration de la solution au point $M(x)$ et à l'instant t.

$Q(x, t)$, la quantité de soluté fixée par centimètre courant de la colonne au voisinage de M et à l'instant t.

Ecrivons que la quantité de soluté se conserve :

a) L'accroissement (algébrique) de la quantité de soluté dans le liquide sortant en B, par rapport à la quantité de soluté entrée en A, est, pendant le temps dt, de :

$$U dt \left(C + \frac{\partial C}{\partial x} \frac{Dx}{2} \right) - U dt \left(C - \frac{\partial C}{\partial x} \frac{Dx}{2} \right) = U dt \frac{\partial C}{\partial x} Dx$$

b) L'accroissement de la quantité de soluté fixée sur l'alumine de la tranche AB est, pendant l'intervalle de temps dt, de :

$$\left(Q + \frac{\partial Q}{\partial t} dt \right) Dx - Q\, Dx = \frac{\partial Q}{\partial t} dt\, Dx$$

c) L'accroissement de la quantité de soluté fixée par le liquide de volume $a\,Dx$ remplissant les interstices entre les grains d'alumine de la tranche AB est, pendant le temps dt, de :

$$a Dx \left(C + \frac{\partial C}{\partial t} dt \right) - a DxC = a Dx \frac{\partial C}{\partial t} dt \text{ où d'ailleurs } a \ll 1$$

Puisque la quantité de soluté demeure invariable, la somme de ces trois accroissements (algébriques) doit être nulle : ce qui, après division par $Dx\, dt$, donne :

$$U \frac{\partial C}{\partial x} + \frac{\partial Q}{\partial t} + a \frac{\partial C}{\partial t} = 0 \qquad (1)$$

II

MÉCANISME DE L'ADSORPTION

Le phénomène de l'adsorption se présente sous deux aspects essentiellement différents. Nous pouvons avoir à faire à une diffusion du soluté *à l'intérieur* d'un gel ; c'est une *absorption*. Nous pouvons, au contraire, admettre que le soluté se fixe par capillarité sur la couche d'eau entourant chaque grain d'alumine ; il s'agit alors d'une *adsorption*.

Etudions séparément ces deux phénomènes.

A. **Diffusion à l'intérieur d'un gel.**

Nous allons admettre que l'équilibre entre le liquide et l'alumine n'est pas instantané et analyser le comportement du soluté passant du liquide dans le gel. Considérons le gel comme équivalent à un volume de solvant *figé* et assimilons la diffusion des molécules du soluté du liquide dans le gel, au passage d'un gaz d'un récipient où règne une certaine pression à un autre primitivement vide. La pression qui pousse les molécules du soluté à diffuser dans le gel est, en fait, la pression *osmotique* à l'intérieur, ou plus exactement au voisinage de la surface, de la solution.

Assimilons, de plus, la traversée de la couche de séparation entre liquide et gel au passage à travers une série de petits tubes étroits (fig. 2).

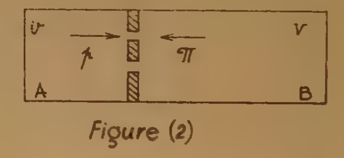


Figure (2)

Faisons, nous aussi, l'hypothèse que l'absorption est *isotherme;* ce qui nous conduit à écrire que la détente du gaz équivalent au soluté est elle-même isotherme.

A l'origine des temps, dans le compartiment A la pression est nulle alors que dans le compartiment B elle est P. Au temps t, les pressions sont p dans A et π dans B.

Soit N le nombre de molécules grammes primitivement dans B à l'instant 0 et n le nombre de molécules grammes qui ont pénétré dans A à l'instant t. On a, d'après la loi des gaz parfaits, $PV = NRT$ et $\pi V + pv = NRT$ où V et v désignent les volumes respectifs des compartiments B et A et T la tempé-

rature absolue du gaz. La même loi appliquée séparément aux deux portions du gaz à l'instant t donne : $\pi V = (N - n)$ RT (compartiment B) et $pv = n$RT (compartiment A). Quand n augmente de dn, p et π varient de : $dp = \frac{RT}{v} dn$ et $d\pi = - \frac{RT}{V} dn$.

Puisque nous avons supposé les tubes reliant les deux compartiments extrêmement étroits, la vitesse d'écoulement du gaz sera régie par la loi de POISEUILLE et, par suite, proportionnelle à l'écart entre les deux pressions π et p. Or, cette vitesse peut, à un coefficient près, être représentée par $\frac{dn}{dt}$; on peut donc écrire : $dn = h(\pi - p)dt$ où h est un coefficient constant dépendant des tubes et, peut-être, de la nature des gaz. Remplaçons π et p par leurs valeurs en fonction de n. On obtient :

$$dn = h\left(\frac{N - n}{V} - \frac{n}{v}\right) RT\ dt$$

Transposons dans le domaine de l'absorption. Le gel absorbant se comporte comme un récipient vide ; le liquide qui remplit les interstices entre les grains du gel comme un récipient plein. Les forces capillaires à la surface énorme de séparation entregel et liquide freinent le passage du soluté et jouent le rôle de forces de frottement dans un tuyau étroit.

Considérons une tranche de la colonne d'épaisseur Dx. On a $V = a\,Dx$ (volume occupé par le liquide) ; $v = b\,Dx$ (volume équivalent à la portion absorbante du gel ; b dépend évidemment de la *structure* du grain et de son degré de gélification). Désignons par M, la masse moléculaire du soluté ; par Q, la quantité de soluté absorbé par unité de volume de la colonne ; par c, la concentration du soluté dans le liquide. Admettons en outre que la surface de contact et, par suite le nombre de tubes de passage, est proportionnelle au volume de la tranche de colonne considérée. Cette dernière hypothèse se justifie par le fait que les grains absorbants sont de mêmes dimensions. On peut donc écrire $h = g\,Dx$ puisque la section de la colonne est constante.

En tenant compte de ce que $N = a\,Dx \frac{c}{M}$ et $n = Dx \frac{Q}{M}$, l'équation de passage transposée devient :

$$\frac{\partial Q}{\partial t} \frac{Dx}{M} = g\,Dx \left[\frac{a Dx \frac{c}{M} - Dx \frac{Q}{M}}{a\,Dx} - \frac{\frac{Q}{M} Dx}{b\,Dx} \right] RT$$

$$\text{ou} \quad \frac{\partial Q}{\partial t} = g \left[C - Q\left(\frac{1}{a} + \frac{1}{b}\right) \right] RT$$

Posons $\frac{1}{a} + \frac{1}{b} = \frac{1}{k}$ ou $k = \frac{ab}{a+b}$ nous obtenons $\frac{Q}{t} = g\left(c - \frac{Q}{k}\right)$ RT. Nous voyons qu'*un* cm³ de gel se comporte comme k cm³ de liquide *figé*.

Remarquons que, dans cette théorie, la vitesse de diffusion du soluté dans le gel est proportionnelle à la température absolue si le coefficient g demeure constant. Or, cette condition n'est jamais réalisée car une élévation de température entraîne une modification de la structure du gel, ce qui altère énormément la valeur du coefficient g.

B. Adsorption superficielle sur film d'eau entourant le grain.

Soit un grain de solide — non gélifié — recouvert d'une pellicule d'eau. Cette couche infiniment mince d'eau est retenue par les forces de tension superficielle. Elle peut, sur sa surface externe, adsorber une quantité de substance suffisante pour la recouvrir entièrement d'un film monomoléculaire. Ceci n'est évidemment possible que si la tension superficielle eau-soluté est nettement supérieure à la tension soluté-solvant et à la tension eau-solvant. Il faut, de plus que le film d'eau soit stable, ce qui exige que la tension superficielle grain-eau soit très grande vis-à-vis de la tension grain-solvant. Ceci explique le fait expérimental que l'eau est le plus fort de tous les éluants. Il est bien connu qu'il est impossible de faire une chromatographie en prenant une substance dissoute dans l'eau. Si on voulait utiliser l'eau comme éluant, il faudrait utiliser un grain solide et une substance mouillante tels que la tension superficielle grain — mouillant fût très grande vis-à-vis de la tension grain-eau et que la tension mouillant soluté fût supérieure à la tension eau-soluté.

Soit g la fraction de la surface du grain mouillé recouverte d'une couche de soluté. Il reste une fraction $1 - g$ de la surface qui demeure libre et peut ainsi fixer une nouvelle quantité de soluté. Nous allons admettre que cette fraction libre se comporte comme un récipient de volume proportionnel à $(1 - g)$, dans lequel les molécules du gaz équivalent au soluté diffusent. Mais ici apparaît une différence essentielle avec la théorie précédente : alors que dans le gel — équivalent à un volume de liquide figé — les molécules du soluté subissent une pression osmotique, ce qui se traduit dans notre image par la pression p du gaz dans le récipient A, nous devons admettre ici que les molécules du soluté viennent se coller contre le film d'eau, et, par suite, que dans le récipient équivalent, la pression p est toujours *nulle* quelle que soit la quantité de soluté fixée. La trans-

position immédiate de cette propriété est que la quantité DQ de soluté fixée pendant l'intervalle de temps dt est proportionnelle à la surface libre, c'est-à dire à $1 - g$, et à la pression osmotique du soluté au *voisinage* de la paroi : $DQ = h(1 - g)\,\omega\, dt$; or $\omega = \frac{C}{M} RT$. On peut donc écrire : $DQ = A(1 - g)$ $C\,dt$ avec $A = h\frac{RT}{M}$.

Il est essentiel de préciser que la concentration qui intervient est la concentration C au voisinage de la surface, et non la concentration c à l'intérieur du volume liquide de la solution. Nous montrerons ultérieurement que, par suite des phénomènes de tension superficielle, ces deux concentrations sont différentes et en déduirons des conséquences très importantes quant à la possibilité de séparer les constituants d'un mélange.

Mais par suite des chocs dus à l'agitation thermique chaque élément du film recouvert de soluté tend à rejeter dans le liquide des molécules de soluté précédemment fixées. Pendant le temps dt, il y a perte d'une quantité D'Q de soluté proportionnelle à la portion g de surface recouverte de soluté : $D'Q = B\,g\,dt$. La constante B dépend essentiellement de la température.

Au total, la quantité dQ fixée pendant le temps dt est : $dQ = DQ - D'Q = [A(1 - g)C - Bg]dt$. Si maintenant, nous désignons par H la quantité de soluté qui serait adsorbée si toute la surface des grains était recouverte de molécules fixées, nous pouvons écrire : $\frac{Q}{g} = \frac{H}{1}$ où $g = \frac{Q}{H}$. Finalement la loi d'adsorption est $\frac{\partial Q}{\partial t} = A\left(1 - \frac{Q}{H}\right)C - B\frac{Q}{H}$ ou encore : $\frac{\partial Q}{\partial t} = AC - \frac{Q}{H}(AC + B)$.

C. Adsorption irréversible.

L'adsorption est *irréversible* lorsque, dans la formule précédente, la constante B est nulle. Les substances filtrantes comme le noir animal présentent cette propriété vis-à-vis des macromolécules, le charbon actif des masques à gaz, vis-à-vis des molécules de chlore, mais pas d'oxyde de carbone. L'adsorption ne cesse que lorsque C est nul, c'est-à-dire lorsque la solution est épuisée en soluté ou lorsque $Q = H$ ou $g = 1$, c'est-à-dire lorsque toute la surface des grains est recouverte de molécules.

Il est évident que de telles substances ne se prêtent pas à la chromatographie au sens où nous entendons ce mot, car on ne saurait entraîner les corps fixés par un éluant. On peut cependant les utiliser pour effectuer une analyse qualitative d'une solution en utilisant le fait que les vitesses d'adsorptions sont proportionnelles aux coefficients A qui dépendent, pour un même corps fixant, de la nature du soluté. Une expérience très simple consiste à prendre un papier buvard blanc de très bonne qualité et un mélange de plusieurs encres de couleur, par exemple de l'encre rouge faite de carmin d'indigo et une encre verte faite de vert d'indigo (et, *a fortiori*, de deux encres de nature chimique totalement différentes). Si on laisse tomber une goutte du mélange sur le buvard, on constate que la tache s'étend et finit par former deux cercles concentriques ; l'un rouge au centre et l'autre, plus étendu, vert. Des diamètres relatifs de ces deux cercles on peut déduire la proportion du mélange grâce à un étalonnage préalable.

D. Adsorption dans un liquide au repos.

Autour des grains, se trouve une petite quantité de liquide stationnaire, comparons, dans ce cas, les trois modes d'adsorption précédemment étudiés. Nous allons supposer que nous plaçons une quantité donnée de substance absorbante dans une quantité donnée de solution de concentration initiale C. Soit V le volume de l'adsorbant, v le volume de la solution et g, A, B, les coefficients correspondant aux corps en présence. Si, à un instant donné, C et Q sont la concentration de la solution et la quantité de soluté fixé, on a : $vC + QV = C_0 v$.

1°) *Absorption par un gel.*

La vitesse d'absorption est :

$$\frac{Q}{t} = g\left(C - \frac{Q}{k}\right) = g\left(C_0 - \frac{QV}{v} - \frac{Q}{k}\right)$$

En intégrant cette équation différentielle du premier ordre, on trouve :

$$Q = \frac{vk}{v + kV} C_0 \left[1 - e^{\frac{-g(v + kV)}{kv} t}\right]$$

ce qui fait apparaître une constante de temps τ telle que :

$$\frac{1}{\tau} = \frac{g(v + kV)}{v\,k}$$

Au bout d'un temps infini, la quantité limite absorbée est :

$$Q = \frac{v\,k}{v + kV} C_0$$

2°) *Adsorption superficielle réversible.*

La vitesse d'adsorption est :

$$\frac{\partial Q}{\partial t} = A\left(1 - \frac{Q}{H}\right) C - B\frac{Q}{H} =$$

$$= A\left(1 - \frac{Q}{H}\right)\left(C_0 - Q\frac{V}{v}\right) - B\frac{Q}{H} =$$

$$= A\ C^o + A\ Q^2\frac{V}{vH} - Q\left(\frac{B}{H} + \frac{C_0}{H} + \frac{V}{v}\right)$$

D'où nous tirons :

$$Q = \frac{\left(\frac{C_0}{H} + \frac{V}{v} + \frac{B}{H}\right) Hv}{2\,A\,V}$$

$$-\sqrt{\frac{(C_0/H + V/v + B/H)^2\ H^2v^2}{4\ A^2\ V^2} - \frac{C^oHv}{V}}\ \frac{\alpha\, e^{\sqrt{\Delta}\, t} + \beta}{\beta - \alpha\, e^{\sqrt{\Delta}\, t}}$$

où Δ est la quantité sous le radical et où :

$$\alpha = \frac{C_0}{H} + \frac{V}{v} + \frac{B}{H} - \frac{2\ AV}{Hv}$$

et :

$$\beta = \left(\frac{C_0}{H} + \frac{V}{v} + \frac{B}{H}\right)\frac{Hv}{2\,AV} + \frac{2\,AV}{Hv}$$

Ceci dans le cas où $\Delta > 0$.

Dans le cas où $\Delta < O$, Q est fonction de tangente $\frac{\sqrt{\Delta}\, t}{2}$.

La quantité limite adsorbée est dans le premier cas, seul intéressant :

$$Q = \frac{(C_0/H + V/v + B/H)\ Hv}{2\ AV} + \sqrt{\Delta}$$

3°) *Adsorption superficielle irréversible.*

La vitesse d'adsorption est :

$$\frac{\partial Q}{\partial t} = A\left(1 - \frac{Q}{H}\right)\left(C_0 - Q\frac{V}{v}\right)$$

D'où, en intégrant :

$$Q = C_0\,\frac{\left(1 - e^{\frac{A\ (C_0 - H\ V/v)}{H}\,t}\right)}{\frac{V}{v} - \frac{C_0}{H}\,e^{\frac{A(C^o - HV/v)}{H}\,t}}$$

Comme le coefficient de l'exponentielle est négatif, la quantité adsorbée limité est : $Q = C_0\frac{v}{V}$.

E. - Adsorption dans un liquide de concentration constante.

Nous allons comparer les trois lois d'absorption dans le cas où la concentration du liquide est maintenue constante par un procédé quelconque. Ce cas se présente dans la chromatographie pour la *tranche supérieure* de la colonne alimentée par la solution, tant qu'on continue à verser celle-ci. Reprenons nos trois cas, mais en considérant C comme une constante.

1°) *Absorption par un gel.*

La vitesse d'absorption est : $\frac{\partial Q}{\partial t} = g\left(C - \frac{Q}{k}\right)$.

En intégrant, nous obtenons $Q = kC\left(1 - e^{-\frac{g}{k}t}\right)$,

ce qui met en évidence une constante de temps $\tau = \frac{k}{g}$.

La quantité absorbée limite est kC.

2°) *Adsorption superficielle réversible.*

La vitesse d'adsorption est :

$$\frac{\partial Q}{\partial t} = A\left(1 - \frac{Q}{H}\right) C - B\frac{Q}{H}.$$

L'intégration donne : $Q = \frac{HAC}{AC + B}\left[1 - e^{-\frac{AC + B}{H}t}\right]$

Ce qui fait apparaître la constante de temps : $\tau = \frac{H}{AC + B}$. Remarquons que le coefficient de C qui, dans le cas précédent, était k, nombre sans dimensions, est maintenant $\frac{HA}{AC + B}$, fonction homographique de la concentration C. Mais, si nous nous reportons à l'expression de la vitesse d'adsorption, nous voyons que H a mêmes dimensions que Q et que B et AC ont pour dimensions $[Q]T^{-1}$ de sorte que $\frac{HA}{AC + B}$ est encore un nombre indépendant des unités choisies. On voit, de même que la constante de temps τ, bien que fonction de C, a encore pour dimension un temps.

La quantité adsorbée limite est : $\frac{HA}{AC + B}$.

3°) *Adsorption superficielle irréversible.*

La vitesse d'adsorption est : $\frac{\partial Q}{\partial t} = A\left(1 - \frac{Q}{H}\right)$.

Nous en tirons : $Q = H\left(1 - e^{-\frac{AC}{H}t}\right)$. La constante de temps est ici $\tau = \frac{H}{AC}$. La quantité adsorbée limite est H quelle que soit la concentration de la solution.

On peut tracer sur un même graphique (fig. 3) les quantités *limites* adsorbées — courbes (1), (2), (3) — en fonction de la concentration constante C de la solution dans les trois cas.

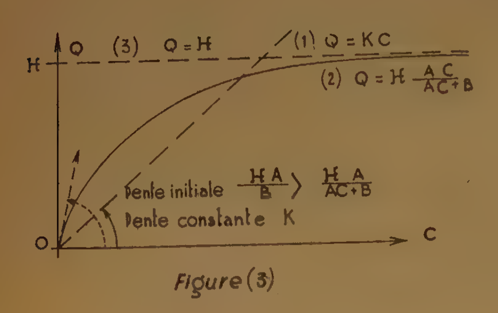


Figure (3)

Les courbes (1) : $q = \mathrm{KC}$ et (3) : $\mathrm{Q} = \mathrm{H}$ sont des droites. La pente de la courbe (1) est k. Nous avons vu que le correspondant de ce nombre k était dans le second cas : $\dfrac{\mathrm{HA}}{\mathrm{AC} + \mathrm{B}}$. La pente de la courbe (2) : $\mathrm{Q} = \dfrac{\mathrm{HAC}}{\mathrm{AC} + \mathrm{B}}$ est variable. Sa pente initiale est $\dfrac{\mathrm{HA}}{\mathrm{B}}$; ensuite, la pente décroît jusqu'à zéro.

La conséquence expérimentale de ces allures différentes est que dans le cas de l'absorption par un gel, il n'y aura pas de « *front avant* » ni de « *front arrière* » ; alors que dans le cas de l'adsorption superficielle réversible, ces deux fronts apparaîtront ; en vérité, assez diffus.

III

PROCESSUS DE LA CHROMATOGRAPHIE UTILISANT L'ABSORPTION PAR UN GEL

Partons de l'équation de conservation (1) obtenue au chapitre I, et joignons-y l'expression de la vitesse absorption par un gel $\dfrac{\partial \mathrm{Q}}{\partial t} = g\left(\mathrm{C} - \dfrac{\mathrm{Q}}{k}\right)$. (2)

Eliminons Q entre les équations (1) et (2). Nous obtenons :

$$\frac{\mathrm{K}}{g}\left[\mathrm{U}\frac{\partial^2 \mathrm{C}}{\partial x\,\partial t} + a\frac{\partial^2 \mathrm{C}}{\partial t^2}\right] + (k + a)\frac{\partial \mathrm{C}}{\partial t} + \mathrm{U}\frac{\partial \mathrm{C}}{\partial x} = 0 \quad (3)$$

Remarquons que le terme : $a\dfrac{\partial^2 \mathrm{C}}{\partial t^2}$ détruit la symétrie entre l'espace x et le temps t. Si nous supposons que a est très petit, c'est-à-dire si nous opérons avec une colonne formée de grains infiniment fins et tassés, ce qui rend négligeable le volume du liquide logé dans les interstices des grains, l'équation(3) devient :

$$\frac{\mathrm{K}}{g}\,\mathrm{U}\frac{\partial^2 \mathrm{C}}{\partial x\,\partial t} + k\frac{\partial \mathrm{C}}{\partial t} + \mathrm{U}\frac{\partial \mathrm{C}}{\partial x} = 0 \quad (4)$$

En remplaçant x par $\mathrm{X} = \dfrac{x}{\mathrm{U}}$ et t par $\mathrm{T} = \dfrac{t}{\mathrm{K}}$, l'équation devient invariante lorsqu'on intervertit T et X. La possibilité par un changement de variables de passer du type (3) au type (4), jointe à l'invariance de cette dernière équation, va nous guider dans la recherche des solutions.

Si c'est C que nous éliminons entre (1) et (2), nous obtenons :

$$\frac{\mathrm{U}}{g}\frac{\partial^2 \mathrm{Q}}{\partial x\,\partial t} + \frac{a}{g}\frac{\partial^2 \mathrm{Q}}{\partial t^2} + \frac{\mathrm{U}}{k}\frac{\partial \mathrm{Q}}{\partial x} + \left(1 + \frac{a}{k}\right)\frac{\partial \mathrm{Q}}{\partial t} = 0 \quad (5)$$

L'équation différentielle (5) est identique — aux coefficients près — à la précédente (3) en C. Ceci tient à ce que les solutions des équations aux dérivées partielles contiennent une *fonction* arbitraire ; l'équation exprime seulement l'allure de cette fonction et le mode relatif d'évolution des différentes variables. La fonction ne peut être déterminée que par l'expression — connue *a priori* — qu'elle a aux limites du domaine d'intégration.

Si, dans l'équation (5), nous faisons $a = 0$, ce qui suppose les grains infiniment fins, nous obtenons (6) :

$$\frac{\partial^2 \mathrm{Q}}{\partial x\,\partial t} + \frac{g}{k}\frac{\partial \mathrm{Q}}{\partial x} + \frac{g}{\mathrm{U}}\frac{\partial \mathrm{Q}}{\partial t} = 0$$

Si nous posons : $\dfrac{1}{\tau} = \dfrac{g}{k}$ et $\dfrac{1}{\lambda} = \dfrac{g}{\mathrm{U}}$, l'équation (6) se transforme en (7) : $\dfrac{\partial^2 \mathrm{Q}}{\partial x\,\partial t} + \dfrac{1}{\tau}\dfrac{\partial \mathrm{Q}}{\partial x} + \dfrac{1}{\lambda}\dfrac{\partial \mathrm{Q}}{\partial t} = 0$

Le simple examen de l'équation (7) montre que τ a la dimension d'un temps et que λ a celle d'une longueur. D'ailleurs ceci pouvait se voir sur les expressions de définition de ces grandeurs, en tenant compte de ce que g, d'après (2), représente l'inverse d'un temps et U est une vitesse.

Effectuons maintenant dans (7) le changement de fonction :

$$\mathrm{Q} = e^{-\frac{x}{\lambda} - \frac{t}{\tau}}\,\mathrm{F}\,(x,\, t).$$

L'équation devient (7′) :

$$\frac{\partial^2 \mathrm{F}}{\partial x\,\partial t} - \frac{1}{\tau\lambda}\,\mathrm{F} = 0$$

L'équation (7′) admet pour solution la fonction de Bessel d'ordre zéro $J_0\, 2\,i\sqrt{\dfrac{x}{\lambda}\dfrac{t}{\tau}}$. Rappelons que

la fonction de BESSEL de première espèce et d'ordre n a pour expression :

$$J_n(x) = \frac{(-1)^n}{2\pi} \int_{-\pi}^{+\pi} e^{ix \cos\theta} \cos n\theta \, d\theta$$

Cette expression se transforme en :

$$J_n = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \cos(n\theta - x \sin\theta) \, d\theta$$

ce qui montre que les fonctions J sont toutes réelles. Ces fonctions se développent aisément en série :

$$J_0\left(2i\sqrt{z}\right) = 1 + \frac{z}{1!\,1!} + \frac{z^2}{2!\,2!} \cdots + \frac{z^n}{n!\,n!} + \ldots = S(z)$$

La solution de l'équation (7) est donc :

$$Q(x, t) = Q(0,0)\, e^{-\frac{x}{\lambda} - \frac{t}{\tau}} J_0\left(2i\sqrt{\frac{xt}{\lambda\tau}}\right)$$

Ce n'est pas la seule solution que peuvent fournir les fonctions de BESSEL. Si, en effet, nous prenons la série S′ (z) dérivée de la précédente :

$$S'(z) = \frac{J_1\left(2i\sqrt{z}\right)}{i\sqrt{z}} = 1 + \frac{z}{1.2} + \frac{z^2}{2.3} + \ldots + \frac{z^n}{n(n+1)} + \ldots$$

nous pouvons construire une nouvelle solution de (7) :

$$Q(x, t) = Q(0, 0)\, \frac{t}{\tau}\, e^{-\frac{t}{\lambda} - \frac{x}{\lambda}}\, S'\left(\frac{x}{\lambda}\frac{t}{\tau}\right)$$

Une solution faisant intervenir $\frac{x}{\lambda}$ peut également être trouvée.

Revenons à l'équation générale (6). En posant $\frac{1}{\tau} = \frac{g}{k}$ et $\frac{1}{\lambda} = \frac{g}{U}$, elle prend la forme (8) :

$$\frac{\partial^2 Q}{\partial x\, dt} = \frac{a}{U}\frac{\partial^2 Q}{dt^2} + \left(\frac{1}{\lambda} + \frac{a}{U\tau}\right)\frac{\partial Q}{\partial t} + \frac{1}{\tau}\frac{\partial Q}{\partial x} = 0. \quad (8)$$

Effectuons, maintenant, la transformation :

$$Q = e^{-mx - rt} F(x, t),$$

où les coefficients m et r sont choisis de telle manière que les dérivées partielles du premier ordre disparaissent. Le calcul d'identification donne :

$$m = \frac{1}{\lambda}\left(1 - \frac{a\lambda}{U\tau}\right) \text{ et } r = \frac{1}{\tau}.$$

L'équation en F, transformée de (8) est :

$$\frac{\partial^2 F}{\partial x\, \partial t} + \frac{a}{U}\frac{\partial^2 F}{\partial t^2} - \frac{1}{\lambda}\frac{1}{\tau} F = 0 ; \quad (8')$$

équation de forme semblable à (7′).

Pour pouvoir intégrer (8′), cherchons une transformation qui soit susceptible de la ramener à la forme (7′), c'est-à-dire, pouvant faire disparaître le terme $\frac{\partial^2 F}{\partial t^2}$. Les deux équations étant du même type hyperbolique, cette transformation est possible. Faisons le changement de variables : $x = X$ et $t = T + a\frac{X}{U}$; ce qui entraîne :

$$\frac{\partial}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial t} \cdot 1 + 0 \text{ et } \frac{\partial}{\partial X} = \frac{\partial}{\partial t}\frac{a}{U} + \frac{\partial}{\partial x} \cdot 1$$

identique à (7′). L'équation (8′) prend alors la forme (9) :

$$\frac{\partial^2 F}{\partial x\, \partial t} - \frac{1}{\lambda}\frac{1}{\tau} F = 0.$$

La solution de l'équation (9) est donc :

$$F(X, T) = J_0\left(2i\sqrt{\frac{X}{\lambda}\frac{T}{\tau}}\right)$$

par suite, celle de l'équation (8′) est :

$$F(x, t) = J_0\left(2i\sqrt{\frac{x}{\lambda}\left(\frac{t}{\tau} - \frac{ax}{U\tau}\right)}\right)$$

Il ne nous reste plus qu'à remonter à la fonction Q, pour obtenir la solution de l'équation (8) :

$$Q(x, t) = Q(0,0)\, e^{-\frac{x}{\lambda}\left(1 - \frac{x\lambda}{U\tau}\right) - \frac{t}{\tau}} J_0\left[2i\sqrt{\frac{x}{\lambda}\left(\frac{t}{\tau} - \frac{ax}{U\tau}\right)}\right]$$

Remarquons que l'exposant $-\frac{x}{\lambda}\left(1 - \frac{a\lambda}{U\tau}\right) - \frac{t}{\tau}$ peut encore s'écrire : $-\frac{x}{\lambda} - \left(\frac{t}{\tau} - \frac{ax}{U\tau}\right)$, c'est bien la somme changée de signe des deux fonctions dont le produit figure sous le radical de la fonction J_0, tout comme dans le cas particulier où on néglige a.

Comme conséquence de cette remarque, nous voyons que la solution la plus générale de l'équation (8), se déduira de la solution la plus générale de l'équation (7) par le changement de t en $t - \frac{ax}{U}$.

Ce changement de valeur du temps représente un retard d'autant plus grand que l'on s'éloigne davantage de la tranche initiale de la colonne, que l'interstice entre les grains est plus grand, mais d'autant plus petit que la vitesse de l'écoulement de la solution est plus grande.

Henri POINCARÉ a pu donner de l'équation (7) la solution la plus générale qui, transposée par le chan-

gement de valeur de t, donne la solution la plus générale de l'équation (8) :

$$Q(x,\ t) = M\, e^{-\frac{x}{\lambda}\left(1 - \frac{a\lambda}{U\tau}\right) - \frac{t}{\tau}}\ G(x,\ t)$$

où :

$$G(x,\ t) = f\left(\frac{x}{\lambda}\right) + g\left(\frac{t}{\tau} - \frac{ax}{U\tau}\right) + \frac{2}{\pi}\int_0^{\infty}\int_0^{\infty} \sin hs$$

$$\left[\sin \frac{t - ax/U}{h\tau}\, f\left(\frac{x}{\lambda} - s\right) + \sin \frac{x}{\lambda h} \times g\left(\frac{t}{\tau} - \frac{ax}{U\tau} - s\right)\right]$$

$dh\ ds$; où f et g sont des fonctions arbitraires déterminées par les conditions aux limites.

Si on se contente d'utiliser la fonction de Bessel $S(z) = J_0(2i\sqrt{z})$ et la fonction dérivée $S'(z)$, la méthode de Riemann permet de déterminer entièrement la fonction $Q(x, t)$ si on connaît l'ensemble des valeurs prises par les fonctions $Q(x, O)$ et $Q(O, t)$ c'est-à-dire, lorsque l'on connaît la répartition initiale du soluté absorbé et la loi d'absorption dans la tranche supérieure de la colonne. Plaçons-nous, pour simplifier l'écriture dans le cas où a est négligeable. Nous avons d'ailleurs vu comment on passerait au cas général. Nous avons :

$$Q(x,t) = Q(x,O)\, e^{-\frac{t}{\tau}} + Q(O,t)\, e^{-\frac{x}{\lambda}} - Q(O,O)\, e^{-\frac{x}{\lambda}-\frac{t}{\tau}}$$

$$S\left(\frac{x}{\lambda}\cdot\frac{t}{\tau}\right) + \left(\frac{1}{\lambda}\frac{t}{\tau}\right)\int_0^x Q(y,\ o)\, e^{-\frac{x-y}{\lambda}-\frac{t}{\tau}}$$

$$\times\ S'\left(\frac{x-y}{\lambda}\cdot\frac{t}{\tau}\right) dy + \frac{1}{\tau}\frac{x}{\lambda}\int_0^t Q(o,z)\, e^{-\frac{x}{\lambda}-\frac{t-z}{\tau}}$$

$$S'\left(\frac{x}{\lambda}\cdot\frac{t-z}{\tau}\right) dz \qquad (10)$$

Pour que l'expression sous le radical figurant l'argument de la fonction $J_0\left[2i\sqrt{\frac{x}{\lambda}\left(\frac{t}{\tau}-\frac{ax}{U\tau}\right)}\right]$ soit réelle et pour que l'exposant de l'exponentielle soit négatif, il faut que $t - \frac{ax}{U}$ soit positif, ce qui exige $\frac{x}{t} < \frac{U}{a}$. Or, $\frac{x}{t}$ représente la vitesse moyenne de cheminement d'un état de la colonne. La relation précédente exprime que cette vitesse doit être inférieure à la vitesse d'écoulement de la solution divisée par le nombre a, qui est de beaucoup inférieur à l'unité. Dans le cas normal de la chromatographie sur colonne *verticale*, la condition est spontanément réalisée. L'intérêt de cette inégalité est de nous montrer que la vitesse d'écoulement ne saurait être nulle (chromatographie par effet de buvard), sans que l'allure du phénomène soit totalement bouleversée. Remarquons d'ailleurs, que même si la colonne est maintenue horizontale, il y a une vitesse U de déplacement du liquide due aux forces de tension superficielle.

Nous avons vu que la concentration $C(x, t)$ obéissait à l'équation (3) qui est identique à l'équation (5) régissant l'évolution de $Q(x, t)$. Il est donc inutile de reprendre l'étude de l'intégration de cette équation. Il convient cependant de remarquer que les *conditions initiales* sont totalement différentes : $Q(O, O) = O$ alors que $C(O,O) = C_0$ concentration initiale de la solution ; $Q(O, t)$ est une fonction exponentielle croissante alors que $C(0, t)$ est constante et égale à C_0 car la première tranche de la colonne est au contact de la solution renouvelée.

N'oublions pas que l'équation aux dérivées partielles du *second ordre* à laquelle obéissent les deux fonctions $Q(x, t)$ et $C(x, t)$ a été obtenue par élimination d'une de ces deux variables entre deux équations aux dérivées partielles du *premier ordre* : l'équation de conservation (1) et l'expression de la vitesse d'absorption (2). Il s'ensuit qu'il n'est pas nécessaire d'intégrer deux fois l'équation du second ordre pour avoir les deux fonctions Q et C. Supposons que nous ayons réussi à déterminer, compte tenu des conditions initiales, la fonction $Q(x, t)$; il suffit de porter l'expression de Q dans l'équation (2) pour obtenir immédiatement l'expression de $C(x, t)$: $g\,C(x, t) = \frac{\partial Q(xt)}{\partial t} + \frac{g}{k} Q(x,t)$. Si, au contraire, c'est la fonction $C(x, t)$ que nous avons déterminée, l'équation précédente donne par une simple quadrature l'expression de $Q(x, t)$:

$$Q(x,t) = Q(x,O)\, e^{-\frac{t}{\tau}} + e^{-\frac{t}{\tau}}\int_0^t g\, e^{-\frac{z}{\tau}}\, C(x,z)\, dz,$$

en posant $\tau = \frac{k}{g}$.

Essayons de rendre compte de l'existence au moins approximative d'un front avant et d'un front arrière. La fonction $Q(x, t)$ est donnée par son expression en fonction de la fonction de Bessel J_0, c'est donc une fonction continue et qui, de ce fait, ne saurait présenter une limitation par une droite perpendiculaire à l'axe des abscisses. Nous admettrons que le phénomène *physique* de front avant, correspond à l'existence *géométrique* d'un point d'inflexion dans la courbe représentant Q en fonction de x ; le front apparent correspondant à l'abscisse x du point d'inflexion (fig. 4). Utilisons pour valeur de $Q(x, t)$, l'expression (10) obtenue par la méthode de

RIEMANN en admettant comme conditions initiales : $Q(O,O) = 0$; $Q(x, t) = k\,C_0\left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}\right)$; qui correspondent aux conditions usuelles de la chromatographie.

Nous avons ainsi :

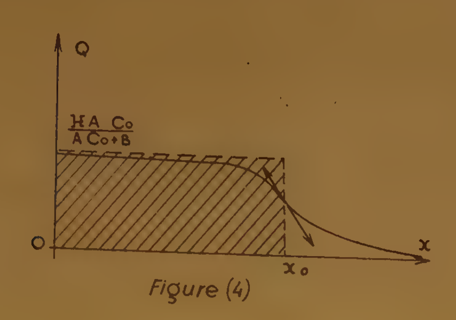


Figure (4)

$$Q(x, t) = K\,C_0\left(1 - e^{-t/\tau}\right)e^{-\frac{x}{\lambda}} + \frac{1}{\tau}\frac{x}{\lambda}\int^{t} k\,C_0 \left(1 - e^{-\frac{z}{\tau}}\right) e^{-\frac{x}{\lambda}-\frac{t-z}{\tau}}\, S'\left(\frac{x}{\lambda}\,\frac{t-z}{\tau}\right) dz$$

Ecrivons que $Q''_{xx} = 0$. La résolution de cette équation donne l'expression de l'abscisse x du point d'inflexion, c'est-à-dire du front avant, en fonction du temps. En utilisant le développement en série de S', on obtient, en première approximation, pour valeur de la vitesse du front avant :

$$v = \frac{2\,a\,U\,\lambda\,\tau - (U\,\tau - a\,\lambda)^2 + 2\,(U\,\tau - a\,\lambda)\,U\,t}{4a\,(U\,\tau - a\,\lambda)\,t}$$

Le terme en $\frac{1}{t}$ devenant de plus en plus petit au fur et à mesure que t augmente et ne donnant qu'une contribution infime lorsque la colonne est assez grande pour n'être parcourue par la solution qu'en une ou plusieurs minutes, la valeur de v se réduit à $\frac{U}{2a}$, valeur bien plus grande que U et, par suite, inadmissible.

Nous pouvons supposer que cet échec est dû à ce que nous avons pris l'expression de $Q(x, t)$ en fonction de BESSEL. Cherchons à déterminer une autre solution de l'équation (8) sous forme d'un développement en série d'exponentielles — série dite de DIRICHLET. Posons $Q = A + \Sigma\, B\, e^{px - qt}$ où les p et q sont des coefficients constants positifs. Une telle valeur de Q vérifie l'équation (8) quelles que soient les valeurs des coefficients A et $B_1, B_2, \ldots, B_n$ si chaque groupe de coefficients p, q vérifie :

$$p\left(q - \frac{1}{\tau}\right) = q\left[\frac{a}{U}\,q - \left(\frac{1}{\lambda} + \frac{a}{U\tau}\right)\right]$$

Soit p, positif ; q l'est aussi si on a :

$$0 < q < \frac{1}{\tau} \text{ ou } \frac{1}{\tau} + \frac{U}{a\,\lambda} < q.$$

Si ceci est vérifié, à chaque valeur de q correspondra une valeur positive de p et, quelles que soient les conditions aux limites, la solution prendra la forme d'un ensemble d'ondes planes se déplaçant chacune à la vitesse uniforme :

$$v = \frac{q}{p} = \frac{q - \frac{1}{\tau}}{\frac{a}{U}\,q - \left(\frac{1}{\lambda} + \frac{a}{U\tau}\right)}$$

Il ne peut y avoir de vitesse de front bien définie que si les vitesses de toutes les ondes planes sont les mêmes. Ceci exige que λ soit très grand, c'est-à-dire que $\frac{U}{g}$ soit très grand. Comme U est assez faible, il faut que g soit très petit, ce qui exprime le fait *physique* que l'absorption est extrêmement lente. Même si nous admettons cette assertion douteuse, la valeur que prend alors la vitesse $v = \frac{U}{a}$, très grande devant U, suffit pour faire rejeter ce type de solution.

La conclusion qui s'impose est que l'hypothèse de l'absorption par un gel ne peut rendre compte de l'aspect du phénomène de chromatographie. Ceci ne veut pas dire qu'il n'y a *aucunement* absorption dans la masse du grain ; mais que, dans le cas courant de l'utilisation de grains d'alumine hydratée, un tel phénomène est secondaire ; le phénomène principal étant l'adsorption superficielle.

Il y aurait cependant intérêt à rechercher si on ne pourrait pas utiliser l'absorption dans un gel pour effectuer des séparations de corps. Il faudrait faire des expériences à l'aide de vrais gels d'alumine ou de silice ou, même, de gels organiques comme la gélose que sécrète l'agar-agar.

IV

PROCESSUS DE LA CHROMATOGRAPHIE UTILISANT L'ADSORPTION SUPERFICIELLE

Partons encore de l'équation de conservation (1) obtenue au chapitre I et joignons-y l'expression de

la vitesse d'adsorption superficielle (11) :

$$\frac{\partial Q}{\partial t} = A\left(1 - \frac{Q}{H}\right)C - B\,\frac{Q}{H}$$

Eliminons Q entre les équations (1) et (11). Nous obtenons :

$$U\,\frac{\partial^2 C}{\partial x\,\partial t} + a\,\frac{\partial^2 C}{\partial t^2} + \left(U.\,\frac{\partial C}{\partial x} + a\,\frac{\partial C}{\partial t}\right)\frac{AC + B}{H}$$
$$+ \frac{A\,B}{AC + B}\,\frac{\partial C}{\partial t} - \frac{A}{AC + B}\left(U\,\frac{\partial C}{\partial x} + a\,\frac{\partial C}{\partial t}\right)\frac{\partial C}{\partial t} = 0.$$

Effectuons le changement de variables $X = \frac{x}{U}$; $T = t - \frac{ax}{U}$. Un tel changement de variables est légitime car le jacobien de la transformation : $\frac{D(X,\,T)}{D(x,\,t)} = \frac{1}{U}$ est toujours différent de 0. L'équation devient alors :

$$\frac{\partial C}{\partial X}\,\frac{(AC + B)^2}{H} - A\,\frac{\partial C}{\partial X}\,\frac{\partial C}{\partial T} + AB\,\frac{\partial C}{\partial T} = 0$$

Posons $AC + B = z$. L'équation précédente devient :

$$z\,\frac{\partial^2 z}{\partial X\,\partial T} + \frac{z^2}{H}\,\frac{\partial z}{\partial X} - \frac{\partial z}{\partial X}\,\frac{\partial z}{\partial T} + AB\,\frac{\partial z}{\partial T} = 0 \qquad (12)$$

Si, au contraire, nous éliminons C entre (1) et (11), nous obtenons :

$$\left(U\,\frac{\partial^2 Q}{\partial x\,\partial t} + a\,\frac{\partial^2 Q}{\partial t^2}\right)\left(1 - \frac{Q}{H}\right) + \left(U\,\frac{\partial Q}{\partial x} + a\,\frac{\partial Q}{\partial t}\right)$$
$$\frac{\partial Q}{\partial t}\,\frac{1}{H} + \frac{B}{H}\left(U\,\frac{\partial Q}{\partial x} + a\,\frac{\partial Q}{\partial t}\right) + A\left(1 - \frac{Q}{H}\right)^2\frac{\partial Q}{\partial t} = 0$$

Le changement de variables $X = \frac{x}{U}$, $T = t - \frac{ax}{U}$ transforme cette équation en :

$$\frac{\partial^2 Q}{\partial X\,\partial T}\left(1 - \frac{Q}{H}\right) + \frac{\partial Q}{\partial X}\,\frac{\partial Q}{\partial T}\,\frac{1}{H} + \frac{B}{H}\,\frac{\partial Q}{\partial X}$$
$$+ A\left(1 - \frac{Q}{H}\right)^2\frac{\partial Q}{\partial T} = 0$$

Posons $1 - \frac{Q}{H} = Y$. L'équation précédente devient :

$$\frac{\partial^2 Y}{\partial X\,\partial T}\,Y - \frac{\partial Y}{\partial X}\,\frac{\partial Y}{\partial T} + \frac{B}{H}\,\frac{\partial Y}{\partial X} + Y^2 A\,\frac{\partial Y}{\partial T} = 0 \qquad (13)$$

L'intégrale générale de l'équation (13), comme celle de l'équation (12), n'est pas connue. Nous allons chercher des intégrales particulières aptes à représenter l'aspect du phénomène chromatographique.

La première idée est de lier les deux variables T et X par une relation simple, ce qui a pour effet de transformer l'équation aux dérivées partielles en équation différentielle du second ordre.

Essayons tout d'abord la relation la plus simple : la relation linéaire. Posons $Y = G(T + r\,X)$ et portons dans l'équation (13). Nous obtenons : (13′) $r\,G''\,G - r\,G'^2 + \frac{B}{H}\,r\,G' + A\,G^2\,G' = 0$. Cette équation s'intègre en prenant pour fonction inconnue $s = T + r\,X$ et pour variable G. On a : $G' = 1/s'$ et $G'' = -s''/s'^3$. L'équation (13′) devient (13″) :

$$s''G - s' + \frac{B}{H}\,s'^2 + \frac{A}{r}\,G^2\,s'^2 = 0.$$

Cette équation ne contient plus la fonction s ; on peut prendre s' comme fonction inconnue ce qui ramène l'équation au premier ordre. On peut écrire (13″) sous la forme :

$$G\left(\frac{1}{s'}\right)' - \left(\frac{1}{s'}\right) + \frac{B}{H} + \frac{A}{r}\,G^2 = 0$$

dont l'intégration est classique. On obtient :

$$s' = -\,\frac{1}{\frac{A}{H}\,G^2 - mG - \frac{B}{H}}$$

et, par une nouvelle quadrature :

$$e^{-2\sqrt{\frac{AH}{r}}\,s} = \frac{G - \frac{m\,r}{2\,A} - \sqrt{\frac{r\,H}{A}}}{G - \frac{m\,r}{2\,A} + \sqrt{\frac{r\,H}{A}}} \times \text{constante arbitraire}$$

Nous déterminerons la valeur de cette constante en imposant à la fonction $G(s)$ de vérifier les conditions initiales de l'adsorption par la colonne : pour T et X nuls, ce qui entraîne $s = 0$, nous devons avoir $Q = 0$, c'est-à-dire $Y = G = 1$. La constante ainsi déterminée, nous résolvons en G puis passons à Q. Nous obtenons :

$$\frac{Q}{H} = 1 - G = (1 - u)\,(1 - v)\,\frac{1 - e^{-2\sqrt{\frac{r\,H}{A}}\,s}}{(1 - v) - (1 - u)\,e^{-2\sqrt{\frac{rH}{A}}\,s}} \qquad (14)$$

avec :

$$u = \frac{mr}{2A} - \sqrt{\frac{rH}{A}} \quad \text{et} \quad v = \frac{mr}{2A} + \sqrt{\frac{rH}{A}}$$

Pour $X = 0$ et T variable nous sommes ramenés à l'étude de l'adsorption sur la tranche d'entrée. Or, nous avons précédemment traité directement cette question et trouvé la loi :

$$Q = \frac{HA\,C^o}{A\,C_o + B}\left[1 - e^{-\frac{A\,C_o + B}{H}\,t}\right]$$

où C_0 est la concentration initiale de la solution. Si dans l'expression (14), nous faisons X = 0, ce qui entraîne $s = t$, nous obtenons :

$$Q = H(1-u)\frac{1 - e^{-2\sqrt{\frac{AH}{r}}\,t}}{1 - \frac{1-u}{1-v}\,e^{-2\sqrt{\frac{AH}{r}}\,t}}$$

expression voisine, mais non identique à la précédente à cause de l'exponentielle du dénominateur. **Nous pouvons en conclure que la relation linéaire que nous avons imposée aux variables X et T n'est pas conforme à la réalité, ce qui signifie physiquement que les états de chaque point de la colonne ne se déplacent pas le long de celle-ci avec une vitesse uniforme.**

Admettons cependant la formule (14), malgré l'exponentielle figurant au dénominateur. Identifions les arguments de l'exponentielle et les valeurs du coefficient initial aux termes correspondants de la formule directe. Nous trouvons :

$$2\sqrt{\frac{AH}{r}} = \frac{A\,C_0 + B}{H}\;;\; u = \frac{B}{A\,C_0 + B}$$

De ces deux relations nous tirons :

$$r = -\frac{ABH}{2(A\,C_0 + B)^2}$$

L'argument $s = T + r\,X$ devient :

$$t - \frac{ax}{U} - \frac{ABH}{2(A\,C_0 + B)^2}\,\frac{x}{U}$$

Nous voyons que, dans cette solution, les états de tous les points de la colonne se déplacent d'un mouvement uniforme dont la vitesse est :

$$V = \frac{U}{a + \frac{ABH}{2(AC_0 + B)^2}}$$

Si, à un instant donné, nous avons une répartition des quantités adsorbées, présentant à l'avant et à l'arrière une brusque variation, cette configuration se maintient, et on a bien un front avant et un front arrière se déplaçant d'un mouvement uniforme. Mais, dans cette solution, les vitesses des deux fronts sont les *mêmes*, ce qui n'est pas conforme à l'expérience. D'ailleurs nous avons vu que la formule (14) ne pouvait se ramener, lorsqu'on y fait $x = 0$, à la formule limite établie directement, car, au dénominateur, figure une exponentielle avec pour coefficient : $\frac{4\,AC_0}{4\,AC_0 + 17\,B}$ qui est toujours différent de zéro.

Dans l'état actuel de l'analyse, il apparaît comme impossible de trouver une autre solution particulière de l'équation (13) se raccordant aux conditions initiales.

Reprenons les équations (1) et (11) et observons sur la figure 3 que la pente initiale de la courbe donnant la quantité limite adsorbée est très grande, et vaut $\frac{AH}{B}$. Si B est petit, cette pente est presque verticale. C'est pour cette raison qu'apparaissent les fronts d'adsorption avant et arrière. Au contraire, dans la théorie précédemment étudiée de l'absorption par un gel, la pente est constante ce qui entraîne une variation lente de la fonction $Q(x)$ à temps constant.

Admettons qu'à la limite, la courbe $Q(x)$ ait une forme rectangulaire (fig. 5). Nous représentons à droite du pointillé vertical, le cheminement du front avant lorsqu'on forme le chromatogramme et, à gauche du pointillé, le développement du chromatogramme par élution. Nous admettrons qu'entre ces deux fronts la courbe se confond avec un segment de droite parallèle à l'axe des abscisses et d'ordonnée $\frac{AB\,H}{AC_0 + B}$ valeur limite de la quantité adsorbable par centimètre courant. Considérons un point de la colonne situé à l'avant du front avant et très voisin de celui-ci. A l'instant t, en ce point, $Q = 0$ et $C = 0$ car la solution qui y passe est épuisée en soluté. Mais, à l'instant $t + dt$, le front avant atteint ce point. Les quantités Q et C atteignent très rapidement les valeurs limites $\frac{AB\,H}{AC_0 + B}$ et C_0. Nous allons admettre que pour chaque valeur C de la concentration, intermédiaire entre 0 et C_0, nous avons pour valeur correspondante de Q : $Q = \frac{ACH}{AC_0 + B}$, **ce qui revient à admettre que la vitesse d'adsorption est très grande vis-à-vis de la vitesse de cheminement des fronts.**

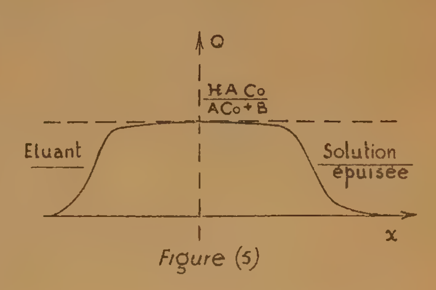


Figure (5)

Nous tirons de cette relation :

$$\frac{\partial Q}{\partial t} = \frac{ABH}{(AC + B)^2} \frac{\partial C}{\partial t} \qquad (15)$$

Admettons, de plus, que nous pouvons, au dénominateur du coefficient de $\frac{\partial C}{\partial t}$ remplacer C par C_0 : ceci parce que nous n'observons, en fait, le front avant que par la couleur finale que prend la tranche de la colonne. Reportons maintenant la valeur ainsi calculée dans l'équation (1), nous obtenons :

$$U \frac{\partial C}{\partial x} + \left(a + \frac{ABH}{(AC_0 + B)^2} \right) \frac{\partial C}{\partial t} = 0$$

Cette équation doit être identiquement vérifiée pour la valeur x, abscisse du front avant, et la valeur t du temps correspondant. Il suffit, pour cela, d'écrire que la fonction C est de la forme : $C = f(x - vt)$. La vérification est effective si :

$$U - \left(a + \frac{ABH}{(A\ C_0 + B)^2} \right) v = 0.$$

D'où nous tirons la valeur du front avant :

$$v = \frac{U}{a + \frac{ABH}{(A\ C_0 + B)^2}}$$

Pour trouver la vitesse du front arrière, il suffit de reprendre le même raisonnement avec, cependant une petite différence. Pour tenir compte de ce que l'état *final* de la tranche coïncidant avec le front arrière est caractérisé par $C = 0$ (et, non plus $C = C_0$ comme dans le cas du front avant), lorsque le front arrière vient juste de se déplacer, nous remplacerons au dénominateur de la fraction figurant dans la relation (15), C par 0 et non plus par C_0.

En reportant dans l'équation (1), nous trouvons maintenant :

$$U \frac{\partial C}{\partial x} + \left(a + \frac{AH}{B} \right) \frac{\partial C}{\partial t} = 0$$

Equation identiquement vérifiée par la fonction $C = f(x - wt)$ si w a pour valeur $w = \frac{U}{a + \frac{AH}{B}}$

Telle est l'expression de la vitesse du front arrière.

Remarquons que, conformément à ce qu'indique l'expérience, on a bien $w < v$, car $AC_0 + B$ est toujours supérieur à B.

Il doit être bien entendu que la méthode par laquelle nous venons d'obtenir les vitesses des deux fronts, n'a aucune prétention à la stricte logique ; elle doit être considérée comme *euristique*, bien que le raisonnement fait corresponde d'assez près à la réalité physique.

Puisque nous sommes dans le domaine de l'approximation essayons d'obtenir une solution en séparant — ce qui est mathématiquement incorrect — l'intégration de l'équation de conservation (1) et celle de l'équation (11) donnant la loi d'adsorption.

Supposons que, sans être absolument instantanée, l'adsorption se fasse à une vitesse bien supérieure à la propagation des états de la colonne. Nous allons remplacer l'équation d'adsorption (11) par la valeur limite de Q en fonction de la concentration *actuelle* C de la tranche de colonne considérée : $Q = \frac{ACH}{AC + B}$

Reprenons, maintenant, l'équation de continuité (1) en tenant compte de ce que la concentration C varie, dans la tranche, au cours du temps. Nous avons :

$$\frac{\partial Q}{\partial t} - \frac{ABH}{(AC + B)^2} \frac{\partial C}{\partial t} = 0$$

Portons cette valeur de $\frac{\partial Q}{\partial t}$ dans (1) ; nous obtenons :

$$U \frac{\partial C}{\partial x} + \left(a + \frac{AGH}{(AC + B)^2} \right) \frac{\partial C}{\partial t} = 0$$

Pour intégrer cette équation aux dérivées partielles, faisons le changement de variables : $C = X$, $x = T$, $t = Z$ et considérons Z comme la fonction inconnue des deux variables X et T. Ce changement revient à prendre t comme fonction, et x et C comme variables. L'équation devient alors :

$$U(A\ X + B)^2 \left(- \frac{q}{p} \right) + \left[(A\ B\ H + a(A\ X + B)^2 \right] \frac{1}{p} = 0 \text{ où } p = Z'_X \text{ et } q = Z'_T$$

Nous en tirons :

$$q = \frac{ABH + a\ (AX + B)^2}{U\ (AX + B)^2}$$

Et en intégrant par rapport à T :

$$Z = \frac{ABH + a\ (AX + B)^2}{U\ (AX + B)^2} T + F(X)$$

où F(X) est une fonction arbitraire de X seul. En revenant aux variables primitives, nous avons :

$$t = \frac{ABH + a\ (AC + B)^2}{U(AC + B)^2} x + F(C)$$

ou, en inversant la fonction F(C) :

$$C = G \left[t - \frac{ABH + a\ (AC + B)^2}{U\ (AC + B)^2} x \right] \qquad (16)$$

Pour $x = 0$, nous avons, dans le cas de la formation du chromatogramme :

$$Q = \frac{HA\,C_0}{A\,C_0 + B}\left[1 - e^{-\frac{A\,C_0 + B}{H}t}\right] \text{ et } C = C_0.$$

Dans le cas de l'élution, ces conditions initiales deviennent :

$$Q = \frac{HA\,C_0}{A\,C_0 + B}\,e^{-\frac{B}{H}t} \text{ et } C = 0.$$

Dans chacun de ces cas, nous devons chercher s'il est possible de déterminer une fonction C appropriée.

Reprenons le graphique (fig. 5) représentant l'état de la colonne ; à droite du pointillé, lors de l'établissement du chromatogramme, à gauche, lors de l'élution. Dans les deux cas, les fronts avant et arrière sont caractérisés par la progression d'un état correspondant pour le premier, à la concentration $C = C_0$ et pour le second, à la concentration nulle. Si, dans la formule (16), nous assignons à C une valeur constante, nous lions, quelle que soit la forme de la fonction G, x et t par la relation :

$$t - \frac{ABH + a\,(AC + B)^2}{U(AC + B)^2}\,x = \text{constante}.$$

Ce qui met en évidence une vitesse de propagation de l'état :

$$v = \frac{U}{a + \dfrac{ABH}{(AC + B)^2}}.$$

Pour obtenir la vitesse de propagation du front avant, il suffit d'écrire que l'état correspond à la concentration C initiale de la solution et, pour obtenir la vitesse de propagation du front arrière, d'écrire que l'état immédiatement postérieur à ce front, correspond à une concentration nulle. On retrouve alors les expressions des vitesses v et w calculées au paragraphe précédent.

Cette concordance nous amène à la réflexion suivante : l'aspect de la formation et de l'élution du chromatogramme dépend de la grandeur *relative* de la vitesse d'*adsorption* par rapport à la vitesse de *diffusion*.

V

INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE SUR LA CHROMATOGRAPHIE

A. Hypothèse de l'absorption par un gel.

Reportons-nous au chapitre II, paragraphe A, où nous avons établi la loi d'absorption par une analogie avec la diffusion d'un gaz d'un récipient dans un autre, à travers des tubes étroits. Nous avons obtenu la relation :

$$\frac{\partial Q}{\partial t} = g\left(C - \frac{Q}{K}\right)RT \quad \text{où} \quad \frac{1}{K} = \frac{1}{a} + \frac{1}{b}$$

avec a = volume des interstices entre les grains par centimètre courant et b, volume équivalent à la portion absorbante du gel par centimètre courant de la colonne.

Comme les températures d'expérience varient peu, T restant compris entre 270° et 330° Kelvin, on peut considérer a comme constant. Il n'en est pas de même de b, car la structure du gel est très fortement modifiée par la chaleur. D'ailleurs, le degré de gélification, que l'on peut évaluer par la quantité d'eau incluse dans le gel, dépend, non seulement de la température, mais encore de toute l' « *histoire* » de celui-ci, c'est-à-dire de toutes les variations de température qu'il a subies et de la durée états isothermes. Ces *actions héréditaires* se traduisent par un cycle d'hystérésis dans la représentation de b en fonction de T (fig. 6). Si l'échauffement est très poussé, la déshydratation du gel devient irréversible. Pour de très faibles et très lents échauffements, on peut poser, en première approximation : $b = b_0 - h\,T$.

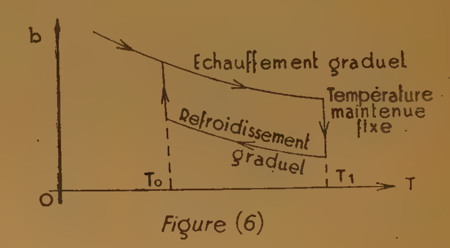


Figure (6)

La relation d'absorption devient ainsi :

$$\frac{\partial Q}{\partial t} = g\left[C - Q\left(\frac{1}{a} + \frac{1}{b_0 - h\,T}\right)\right]TR.$$

$$\text{D'où} \quad \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial Q}{\partial t}\right) = g\,R\left[C - \frac{Q}{a} - \frac{Q\,b_0}{(b_0 - hT)^2}\right].$$

Au début de l'absorption, Q est très petit, le second membre se réduit pratiquement à g R C ; le taux d'augmentation de la vitesse d'absorption est d'autant plus grand que la concentration de la solution est plus élevée. Au fur et à mesure que la quantité Q fixée augmente, ce taux d'augmentation décroît. En fin d'absorption, Q est très voisin de K C, l'expression du taux de variation de la vitesse d'absorption devient alors :

$$-\frac{g\,R\,Q}{(b_0 - hT)^2}\,h\,T.$$

C'est une fonction toujours décroissante de la température. En résumé, le taux de variation de la vitesse d'absorption, d'autant plus grand que la concentration de la solution est plus élevée, passe d'une valeur positive au début du phénomène à une valeur négative en fin d'absorption. C'est, dans tous les cas, une fonction décroissante de la température.

Si nous supposons C constant — cas de la première tranche de la colonne en alimentation continue — nous avons :

$$Q = K C \left(1 - e^{-g\frac{R T t}{K}} \right)$$

Or, $K = \dfrac{a (b_0 - h T)}{a + b_0 - h T}$, est une fonction décroissante de T. Nous voyons donc qu'à basse température, nous obtiendrons une quantité limite absorbée supérieure à ce qu'elle est à haute température, mais la saturation est bien plus vite atteinte à haute température (fig. 7).

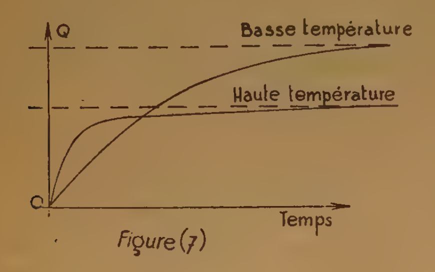


Figure (7)

B. **Hypothèse de l'adsorption superficielle.**

Dans ce cas, les phénomènes de tension superficielle jouent un rôle primordial. Ce qui compte surtout, ce ne sont pas tant les volumes en présence que l'étendue des surfaces au contact. La concentration qui importe, n'est donc pas la concentration moyenne de la solution, mais la concentration *superficielle*. Or, celle-ci est très fortement altérée par une légère variation de température.

Etablissons tout d'abord, la relation liant ces deux concentrations. Alors que la présence de sels minéraux n'a qu'une très légère influence sur la tension superficielle d'une solution, certains corps, à des concentrations de l'ordre du millième, altèrent de moitié la tension de la solution qui les contient. Gibbs a, le premier, expliqué ce phénomène en supposant que ces corps actifs se concentrent *à la surface* du liquide.

Considérons une solution de concentration moléculaire c et désignons par P la pression osmotique due au soluté.

Nous allons faire subir à cette solution un cycle fermé de transformations.

1°) Faisons passer le volume de la solution de la valeur V à la valeur $V + dV$. La pression osmotique fournit le travail $P\,dV$ et la tension superficielle A devient $A + \dfrac{\partial A}{\partial V} dV$.

2°) Sans changer le nouveau volume $V + dV$, augmentons de dS la surface libre de la solution en contact avec la vapeur du solvant. La tension superficielle fournit le travail *négatif* :

$$-\left(A + \frac{\partial A}{\partial V} dV \right) dS.$$

De plus, par suite de l'augmentation de la surface, la pression osmotique devient $P + \dfrac{\partial P}{\partial S} dS$.

3°) Sans changer la nouvelle surface libre $S + dS$, revenons au volume initial V, en expulsant d'une manière réversible, une partie du solvant. La pression osmotique fournit alors un travail *négatif* :

$$-\left(P + \frac{\partial P}{\partial S} dS \right) dV.$$

Puisque nous sommes revenus au volume initial, la tension superficielle reprend sa valeur primitive A car la concentration a repris sa valeur initiale c.

4°) Sans changer le volume V, revenons à la valeur initiale S de la surface libre. La tension superficielle produit un travail positif, puisqu'il y a diminution de la surface ; ce travail vaut : $A\,dS$.

Le cycle étant supposé *réversible* et *isotherme*, le travail fourni par le système évoluant est *nul*. On a donc :

$$P\,dV - \left(A + \frac{\partial A}{\partial V} dV \right) dS - \left(P + \frac{\partial P}{\partial S} dS \right) dV + A\,dS = 0$$

ou $\dfrac{\partial A}{\partial V} = -\dfrac{\partial P}{\partial S}$. Relation que l'on peut encore écrire : $\left(\dfrac{\partial A}{\partial c} \right)_S \left(\dfrac{\partial c}{\partial V} \right)_S = -\left(\dfrac{\partial P}{\partial c} \right)_V \left(\dfrac{\partial c}{\partial S} \right)_V$ (17)

Si nous désignons par n le nombre de molécules-grammes de soluté contenues dans le volume V de la solution, nous avons :

$$c = \frac{n}{V}, \text{ d'où } \frac{\partial c}{\partial V} = -\frac{n}{V^2} = -\frac{c^2}{n}.$$

En assimilant la solution à un gaz parfait, nous pouvons écrire : $PV = nRT$ ou $P = cRT$. Cette valeur de P portée dans la relation (17) donne :

$$\left(\frac{\partial c}{\partial S} \right)_V = \frac{c}{V R T} \left(\frac{\partial A}{\partial c} \right)_S \qquad (18)$$

Dans cette équation, le terme de gauche représente la variation de la concentration du liquide lorsque, à volume constant, la surface varie. Comme la quantité totale de substance dissoute demeure constante, il faut, de toute évidence, que la quantité de soluté qui se porte à la surface soit prise dans l'intérieur du volume. Donc, si la concentration intérieure varie de dc, la quantité de soluté passée de l'intérieur à la périphérie est V dc. Evaluons la concentration superficielle C par la quantité de matière (en molécules grammes) contenue par unité de surface qui vient s'ajouter à celle qui existait déjà. La conservation du soluté s'exprime par $C\,ds + V\,dc = 0$. Cette relation, jointe à la relation (18), donne :

$$C = -\frac{c}{RT}\,\frac{\partial A}{\partial c} \qquad (19)$$

relation due à Gibbs. Dans le cas des solutions salines, $\frac{\partial A}{\partial c}$ est positif, pour les acides gras et les savons, $\frac{\partial A}{\partial c}$ est négatif.

Remarquons que, dans l'établissement de la formule (19), nous avons supposé les molécules du soluté non dissociées.

Nous pouvons modifier un peu l'écriture de la relation (19), en mettant en évidence la dérivée $\frac{\partial A}{\partial C}$ qui a seule un sens physique car la tension superficielle, comme son nom l'indique, est une grandeur dépendant essentiellement des paramètres caractéristiques de l'état de la surface de la solution. On a :

$$C = -\frac{c}{RT}\,\frac{\partial A}{\partial C}\,\frac{\partial C}{\partial c} \qquad (19')$$

Si maintenant, nous supposons que $\frac{\partial A}{\partial C}$ est constant, ce qui est une hypothèse toute gratuite, nous pouvons intégrer l'équation (19′) ; ce qui donne la relation de Freundlich :

$$C = c\,e^{-\frac{RT}{K}}$$

Cette relation étant établie, revenons à la loi d'adsorption (11). La fixation du soluté dépend de la pression osmotique. On peut admettre qu'il y a proportionnalité entre le terme AC et la valeur rTC de la pression osmotique au voisinage de la surface libre ; d'où $A = mT$. L'expulsion des molécules fixées est un phénomène analogue à l'évaporation à la surface d'un liquide ; l'agitation thermique y joue un rôle essentiel. On peut admettre que la loi de Richardson en est la meilleure approximation et écrire :

$$B = M\sqrt{T}\,e^{-\frac{h}{T}}$$

La loi d'adsorption s'explicite en fonction de la température sous la forme :

$$\frac{\partial Q}{\partial t} = mT\left(1-\frac{Q}{H}\right)c\,e^{-\frac{RT}{K}} - M\sqrt{T}\,\frac{Q}{H}\,e^{-\frac{h}{T}} \qquad (20)$$

Le taux d'accroissement de la vitesse d'adsorption est :

$$\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial Q}{\partial t}\right) = m\left(1-\frac{Q}{H}\right)c\left(1-\frac{RT}{K}\right)e^{-\frac{RT}{K}}$$
$$- M\,\frac{Q}{H}\left(\frac{1}{2T}+\frac{1}{T^2}\right)\sqrt{T}\,e^{-h/T}$$

Pour les corps non électrolytes sur lesquels portent, les opérations de chromatographie, le paramètre K est négatif. Par suite, l'expression trouvée est la différence de deux termes positifs. Au début de l'adsorption, Q est très petit ; le premier terme l'emporte sur le second et la dérivée est positive. Une élévation de température accélère le début de l'adsorption. Lorsqu'au contraire, la quantité adsorbée est grande, Q est voisin de H et le second membre est prédominant. Une élévation de température ralentit la fin de l'adsorption et, de ce fait, atténue la netteté des fronts avant et arrière. Si nous portons notre attention sur les deux exponentielles, nous voyons qu'aux températures élevées, celle qui figure dans le premier terme est très grande car le paramètre K est négatif alors que celle du second terme est voisine de l'unité. La période d'accroissement de la vitesse d'adsorption est donc d'autant plus longue que la température est plus élevée, mais l'adsorption tend à devenir *irréversible*.

Portons maintenant notre attention sur l'expression de la quantité de soluté adsorbée au bout d'un temps très grand. Cette quantité limite est :

$$Q = \frac{ACH}{AC+B} = H\,\frac{1}{1+\frac{m}{M}\cdot\frac{1}{c}\cdot\frac{1}{\sqrt{T}}\,e^{(RT/K-h/T)}}$$

Or, nous avons dit, que pour les corps usuels en chromatographie, le paramètre K est négatif. Par suite, dès les températures courantes, l'argument négatif de l'exponentielle croît en valeur absolue quand la température s'élève. Le dénominateur de la fraction tend donc vers l'unité. La quantité adsorbée

croît avec la température et tend vers la valeur H qui correspond à la saturation de la surface utile du film adsorbant.

Dans la chromatographie par adsorption superficielle, le phénomène prédominant est l'accumulation du soluté à la surface libre de la solution. Pour la plupart des corps utilisés, cette accumulation est d'autant plus marquée que la température est plus élevée. L'adsorption tend alors à devenir *irréversible*. Nous en concluerons qu'il y a intérêt à *fixer* le chromatogramme à température aussi élevée que possible et à le *développer* par élution à température aussi basse que possible.

VI

ANALYSE D'UN MÉLANGE PAR CHROMATOGRAPHIE

Nous allons examiner à quelles conditions il est possible de séparer les constituants d'un mélange par fixation suivie d'élution.

A. Hypothèse de l'absorption par un gel.

Nous avons vu que, dans ce cas, il n'y avait ni front avant ni front arrière nets de sorte que, même si les corps à séparer ne sont pas absorbés de la même manière, l'élution donnera toujours un mélange. Mais la teneur de ce mélange en ses différents constituants variera au cours de l'élution. En séparant les produits de tête et les produits de queue, on pourra, en répétant l'opération plusieurs fois, chaque fois sur une colonne d'alumine neuve, obtenir une séparation asymptotique. Le processus sera le même que celui de la séparation des terres rares.

Reprenons l'expression de la vitesse d'absorption :

$$\frac{\partial Q}{\partial t} = g\left(C - \frac{Q}{K}\right) R\,T.$$

Nous avons assimilé le passage des molécules du soluté à travers le film entourant les grains du gel, à la traversée d'un grand nombre de tubes étroits. La théorie cinétique des gaz montre que les vitesses de passage de deux corps, et, par suite les coefficients g_1 et g_2 correspondants, sont entre elles comme les inverses des racines carrées des masses moléculaires de ces corps : $\frac{g_1}{g_2} = \frac{\sqrt{M_2}}{\sqrt{M_1}}$. Les vitesses d'absorption seront donc d'autant plus différentes que les corps à séparer auront des masses moléculaires plus inégales.

On ne peut donc espérer séparer commodément par absorption par un gel que des corps de masses moléculaires très inégales.

B. Hypothèse de l'adsorption superficielle.

Considérons deux corps en solution. Désignons par M et M′ leurs masses moléculaires ; Q et Q′, les quantités de chacun d'eux fixées à l'instant t ; C et C′, les concentrations de la solution relatives à ces corps au même instant ; g et g', les fractions de la surface d'adsorption sur lesquelles sont fixés les molécules des solutés ; H et H′, les quantités de solutés correspondant à la saturation de la surface d'adsorption. Nous avons immédiatement :

$$\frac{Q}{g} = \frac{H}{1} \quad \text{et} \quad \frac{Q'}{g'} = \frac{H'}{1}$$

Les équations de conservation ne sont en rien modifiées :

$$U\frac{\partial C}{\partial x} + \frac{\partial Q}{\partial t} + a\frac{\partial C}{\partial t} = 0 \qquad (1)$$

$$\text{et } U\frac{\partial C'}{\partial x} + \frac{\partial Q'}{\partial t} + a\frac{\partial C'}{\partial t} = 0 \qquad (1')$$

Les expressions des vitesses d'adsorption subissent une modification due à ce que, pour chacun des corps, la portion de surface adsorbante libre est $1 - g - g'$ pour l'un et l'autre corps. Nous avons donc :

$$\frac{\partial Q}{\partial t} = A\,(1 - g - g')\,C - Bg \text{ ou}$$

$$\frac{\partial Q}{\partial t} = A\left(1 - \frac{Q}{H} - \frac{Q'}{H'}\right)C - B\frac{Q}{H} \qquad (21)$$

et :

$$\frac{\partial Q'}{\partial t} = A'\,(1 - g - g')\,C' - B'\,g' \text{ ou}$$

$$\frac{\partial Q'}{\partial t} = A'\left(1 - \frac{Q}{H} - \frac{Q'}{H'}\right)C' - B'\frac{Q'}{H'} \qquad (22)$$

Comme les coefficients A, A′ ; B, B′, sont *a priori* différents pour les deux corps, il y aura encore séparation asymptotique. Mais ici, si nous nous reportons à la figure 3, nous voyons que, pour les très petites valeurs de la concentration, la courbe d'adsorption limite a une pente énorme. Par suite, dès que la concentration en un corps devient faible, l'adsorption s'accentue et la concentration est très rapidement ramenée à une valeur non décelable. Netteté des fronts d'adsorption et puissance de séparation sont des qualités connexes.

Montrons l'influence de l'un des corps sur l'adsorption de l'autre, en calculant les quantités adsorbées

limites. Il suffit de résoudre les équations (22) et (21) après annulation du membre gauche. On obtient :

$$Q = \frac{H\,A\,C}{AC + B + \frac{B}{B'}\,A'\,C'} \quad \text{et}\; Q' = \frac{H'A'C'}{A'C' + B' + \frac{B'}{B}\,A\,C}$$

Nous voyons que :

$$\frac{Q}{Q'} = \frac{H}{H'}\,\frac{A}{A'}\,\frac{C}{C'}\,\frac{B'}{B}$$

ce qui est conforme aux données immédiates du bon sens : les quantités sont entre elles comme leurs coefficients d'adsorption, comme leurs concentrations ; et en raison inverse de leurs coefficients d'émission par agitation thermique.

Pour préciser les conditions de séparation, cherchons à quelles conditions les deux corps *ne sont pas séparés*. Il faut pour cela, qu'au cours du temps, nous ayons $C' = kC$; $Q' = qQ$; $H' = hH$; où les coefficients de proportionnalité k, q, h, sont des constantes. Portons les quantités primées dans l'équation (1′) et écrivons que celle-ci se réduit à l'équation (1). Ceci exige $k = q$: les quantités fixées sont entre elles comme les concentrations. Portons maintenant les quantités primées dans (21) et (22) et écrivons que ces deux équations sont identiques à un coefficient multiplicateur près. On a :

$$\frac{\partial Q}{\partial t} = A\left(1 - \frac{Q}{H} - \frac{qQ}{hH}\right)C - B\,\frac{Q}{H}$$

$$\text{et}\quad q\,\frac{\partial Q}{\partial t} = A'k\left(1 - \frac{Q}{H} - \frac{q\,Q}{h\,H}\right)C - B'\,\frac{qQ}{hH}$$

Ce qui exige :

$$\frac{q}{1} = \frac{A'}{A}\,k = \frac{B'}{B}\,\frac{q}{h}$$

En tenant compte de $k = q$, ces conditions se réduisent à $A' = A$ et $B' = Bh$. La seconde condition dépend spécialement des corps en solution. Si nous désignons par m et m' les masses réelles de leurs molécules et par s et s' les surfaces occupées sur le film adsorbant par une molécule de chacun d'eux, et par S la surface totale adsorbante, nous avons :

$$H = \frac{S}{s}\,m \quad \text{et} \quad H' = \frac{S}{s'}\,m' ;$$

$$\text{d'où}\qquad h = \frac{H'}{H} = \frac{s}{s'}\,\frac{m'}{m} = \frac{s}{s'}\,\frac{M'}{M}$$

Dans le cas tout à fait particulier où les molécules ont des surfaces de fixation identiques (telles les longues molécules d'acides gras), le coefficient h se réduit au rapport des masses moléculaires.

Nous concluons de cette étude que deux corps seront sûrement séparés si leurs coefficients d'adsorption A et A′ sont différents. Ils pourront d'ailleurs être séparés même si $A = A'$ si leurs coefficients d'émission par agitation thermique B et B′ ne vérifient pas $B' = hB$, c'est-à-dire si on n'a pas la proportionnalité :

$$\frac{B'}{M'/s'} = \frac{B}{M/s}$$

Puisque la condition $A \neq A'$ est suffisante, bien que non nécessaire, c'est sur elle que nous allons porter notre attention. Montrons tout d'abord que l'on peut donner du phénomène d'adsorption une image électrique qui nous permettra de préciser le rôle joué par chaque élément.

Considérons une tranche de la colonne. La vitesse d'adsorption est — compte non tenu de l'émission par agitation thermique — reliée à la concentration de la solution dans la tranche par :

$$\frac{\partial Q}{\partial t} = A\left(1 - \frac{Q}{H}\right)C.$$

Soit maintenant un condensateur de capacité K chargé par une pile de force électromotrice E à travers une résistance R. La loi d'Ohm donne pour valeur de l'intensité :

$$i = \frac{dq}{dt}\ ;\ i = \frac{1}{R}\left(E - \frac{q}{K}\right)$$

Lorsque le condensateur est chargé, $i = 0$ et la charge h qu'il possède est telle que la différence de potentiel $\frac{h}{K}$ entre ses armatures soit égale à la force électromotrice de la pile E. Remplaçons E par $\frac{h}{K}$ la valeur de i devient $\frac{1}{R}\left(\frac{h}{K} - \frac{q}{K}\right)$.

D'où finalement :

$$\frac{dq}{dt} = \frac{h}{KR}\left(1 - \frac{q}{h}\right)$$

L'analogie de cette formule avec l'expression de la vitesse d'adsorption permet d'établir la correspondance :

Quantité Q adsorbée	Charge q du condensateur.
Quantité H limite	Charge maximum h.
Coefficient AC	Coefficient $\frac{h}{KR} = \frac{E}{R}$

Si, de plus, nous assimilons la force électromotrice E à la pression osmotique du soluté dans le solvant $P = \frac{c}{V}\,\frac{RT}{M}$, nous voyons, qu'à une constante multiplicative près, E correspond à c. Or, d'après la

loi de GIBBS, $C = -\frac{c}{RT}\frac{\partial\gamma}{\partial c}$, en désignant par γ la tension superficielle de la solution. Nous avons donc, à la fois, $AC = A\frac{c}{RT}\left(-\frac{\partial\gamma}{\partial c}\right)$ qui correspond à $\frac{E}{R}$ et $\frac{c}{V}\frac{RT}{M}$ qui correspond à E. Par suite à $\frac{1}{R}$ correspond à : $A\frac{M}{T^2}\left(-\frac{\partial\gamma}{\partial c}\right)$.

Or, cette expression correspondant à l'inverse d'une résistance, ne dépend, en fait, que de la grosseur du grain, de l'épaisseur du film d'eau et, peut-être, de la double couche électrique de HELMHOLTZ, c'est-à-dire de l'ensemble des éléments *extérieurs* à la solution, car la gêne apportée à la fixation du soluté dont l'analogie avec la résistance électrique est parfaite, ne peut provenir d'aucun élément *intérieur* à la solution où les molécules de n'importe quel soluté se meuvent librement sous l'effet de l'agitation thermique, la pression osmotique ne dépendant que de la concentration moléculaire et de la température. Nous en concluons que le produit $A\frac{M}{T^2}\left(-\frac{\partial\gamma}{\partial c}\right)$ est *indépendant de la nature du soluté*.

Si nous désignons par A', M', γ', le coefficient d'adsorption la masse moléculaire, la tension superficielle, d'un second soluté nous avons pour la même température :

$$\frac{A'}{A} = \frac{M}{M'}\frac{\partial\gamma/\partial c}{\partial\gamma'/\partial c}$$

La condition suffisante de séparabilité est donc que $M\frac{\partial\gamma}{\partial c}$ soit différent de $M'\frac{\partial\gamma'}{\partial c}$.

Nous ne devons, cependant, nous faire aucune illusion sur la rigueur d'un tel raisonnement. Le mécanisme intime de l'adsorption est encore trop mal connu pour qu'il soit possible de délimiter exactement le nombre exact de paramètres s'y rapportant et surtout le rôle joué par chacun d'eux. Considérons le résultat obtenu comme euristique et laissons à l'expérience le soin de le justifier ou de l'infirmer.

Conclusion.

Nous venons de voir que la chromatographie ne met pas en jeu un seul phénomène d'absorption, mais trois : une absorption en profondeur par une portion gélifiée de l'absorbant ; une adsorption purement superficielle que l'agitation thermique rend réversible ; enfin, dans certains cas, une adsorption superficielle irréversible.

Si le choix de la substance absorbante doit se porter principalement sur les corps se prêtant uniquement à l'adsorption superficielle réversible, il n'est pas dépourvu d'utilité pratique d'étudier les substances pour lesquelles les deux autres phénomènes prédominent. En particulier, une méthode d'analyse immédiate qualitative peut être basée sur l'adsorption irréversible ou effet « buvard ».

HYPOTHÈSE D'UN EFFET RÉCIPROQUE DE L'ÉLECTROSTRICTION PRODUIT PAR L'ULTRASONNATION DES SOLVANTS HYDROIDES

par PIERRE RENAUD
Laboratoire de Chimie C (Sorbonne)

Manuscrit reçu le 17-12-52

L'extension de mes recherches sur la préparation des dérivés organométalliques [1], au cas de solutions d'halogénures de cations lourds dans la pyridine, m'a révélé des réactions de déplacement du type ci-dessous, au cours desquelles le métal apparaît sous forme dispersée, en un nuage gris :

$$(2C_5H_5N,HgI_2) + Mg \xrightarrow{U.S.} Hg\downarrow + Mg^{++} + (C_5H_5N)_2I_2 \quad (2)$$

La substitution de HgI_2 à C_2H_5I donne donc une réaction profondément différente (et bien plus simple) de celle d'un organomagnésien sur la pyridine. J'ai commencé par y voir les effets du frottement de la solution sur M*g*, ou de la perturbation du potentiel électrocinétique Z.

Ces réactions que ne peut pas donner l'ébullition de la pyridine à 125°, sont presque inexistantes avec des U.S. de 3 Mc/s, par ailleurs plutôt calorifiques et infiniment moins oxydants que ceux de 1 Mc/s. Elles sont analogues à celles des ions dans les solutions aqueuses. La pyridine a un pouvoir dissolvant qu'ANDRIETH [3] explique par la formation de sels d'« onium ». En m'inspirant de la notion de solvant hydroïde de JANDER [4] j'ai électrolysé, sous 400 volts en redressant une seule alternance avec un thyratron, des solutions de HgI_2 dans C_5H_5N. En cherchant à sentir l'échauffement du tube j'ai constaté sa vibration perpendiculairement à son plan de symétrie, donc au sens du courant et des gradients de potentiel.

C'est donc l'électrostriction [5] saccadée du liquide qui fait vibrer le tube et, réciproquement un liquide ultra-sonné doit engendrer des hautes tensions, de l'ordre de 10 volts par micron qui seraient la cause des microétincelles oxydantes [6] et des réactions de déplacement. PAUTHENIER [7] ayant trouvé que dans CS_2 l'électrostriction ne s'établit qu'en 2 μ s et atteint son plein effet en 8 μ s, on s'explique l'optimum des fréquences inférieures au mégacycle/s, comme BUSNEL et PICARD [8] le signalent pour l'oxydation de IK : à 300 kc/s. Cette hypothèse fait l'objet d'essais de vérification qui seront publiés ultérieurement.

BIBLIOGRAPHIE

(1) RENAUD P. — *Bull. Soc. Chim.*, 1950, t. **17**, p. 1044.
(2) CHATELET M. — *Annales Chimie*, 1934, t. **11**, pp. 19 et 57.
(3) ANDRIETH. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1936, t. **38**, p. 428.
(4) JANDER G. — *Die Chemie in wasseræhnlichen Loesungs-Mitteln* (Springer, 1949).
(5) Voir ROCARD. — *Thermodynamique*, 1952, p. 39 ; BRUHAT. — *Problèmes*, 1936, p. 112 et *Thermodynamique*, 1939, p. 154.
(6) RENAUD P. — *J. Chimie Phys.*, 1951, t. **48**, p. 337.
(7) Voir OLLIVIER. — *Cours de Physique générale*, 1927, t. **1**, p. 189.
(8) BUSNEL R. et PICARD D. — *C. R. Ac. Sci.*, 1952, t. **235**, p. 1217.

LOIS DE L'OXYDATION DE L'IODURE DE POTASSIUM PAR LES ULTRASONS

par Pierre RENAUD
Laboratoire de Chimie C, Sorbonne

Manuscrit reçu le 20-12-52

La question de l'oxydation de IK par les U.S. étant encore controversée, il me paraît utile de signaler dès maintenant l'essentiel de mes recherches sur ce sujet.

1°) *Rôle de la fréquence.* J'ai opéré à 1 Mc/s, mais j'ai constaté et signalé précédemment l'inexistence de l'oxydation à 20 kc/s [1] et sa quasi-inexistence à 3 Mc/s. Ces résultats concordent avec ceux de Busnel et Picard qui ont trouvé que la fréquence 300 kc/s est optimum [2].

2°) *Rôle du temps,* à puissance U.S. et concentration IK données, le poids d'iode dégagé lui est proportionnel, tout au moins pour de faibles valeurs, telles que 20 micro-atomes-grammes. Suivant une observation essentielle de A. Dognon, la reproductibilité du phénomène exige la constance de la dose initiale d'air dissous : le plus simple est de le chasser par ébullition, avant l'ultra-sonnation.

Tableau II

IK %	Iode total en micro-atomes-g.	Iode dégagé dans 10 cc.	Temps d'ultrasonnat. en heures	Iode total horaire	Rendement horaire (I/IK).10³
2,5	11,2	5,6	1	11,2	1,88
5	16,8	4,2	1,5	11,2	0,94
5	6,5	6,5	0,5	13	1,16
10	21,7	4,8	1,5	14,5	0,53

3°) *Rôle de la puissance U.S.* : même proportionnalité, vérifiée également par Busnel [2], au-dessus du seuil de cavitation encore mal défini.

4°) *Rôle du volume traité.* Il est nul, comme le montre le tableau I obtenu avec une solution à 5 % en 30 minutes d'irradiation.

Tableau I

Volume total IK en CC	10	20	30	40	50
Volume d'hypo milli-normal	6,0	6,9	6,4	6,6	6,4

On voit que le travail U.S. chimiquement utilisable est une fraction constante de la puissance mécanique appliquée et qu'il est indépendant du volume total ultra-sonné.

5°) *Rôle de la concentration de la solution.* Le tableau ci-dessous montre que la quantité d'iode dégagé en une heure dans 10 cc. de solution est indépendante de sa concentration.

En conclusion, un travail mécanique U.S. donné ne peut oxyder qu'une certaine quantité d'iodure, quels que soient le volume de solution et sa concentration. Mon appareillage donne un rendement horaire d'environ 12 microatomes-grammes. L'accroissement de la concentration ne sert qu'à diminuer le rendement I/IK.

BIBLIOGRAPHIE

(1) Renaud P. — *J. Chimie Phys.*, 1951, t. **48**, p. 337.
(2) Busnel R. et Picard D. — *C. R. Ac. Sci.*, 1952, t. **235**, p. 1217.

LE CENTRE DE DOCUMENTATION DU C. N. R. S.

16, rue Pierre-Curie, PARIS (Ve)

DANton 87-20 C. C. Postal PARIS 9131-62

publie mensuellement un « BULLETIN ANALYTIQUE » dans lequel sont signalés, par de courts extraits classés par matières, tous les travaux scientifiques, techniques et philosophiques publiés dans le monde entier.

Cette revue bibliographique mensuelle, l'une des plus importantes du monde puisqu'elle a signalé, en 1952, environ 120.000 articles et mémoires, est scindée en trois parties :

— la première, consacrée aux sciences physico-chimiques et aux techniques connexes ;
— la seconde, consacrée aux sciences biologiques, à l'agriculture et aux industries alimentaires ;
— la troisième, consacrée à la philosophie (cette dernière partie paraît trimestriellement).

Des TIRÉS A PART sont mis à la disposition des spécialistes.

Le CENTRE DE DOCUMENTATION DU C. N. R. S. fournit, en outre, la reproduction photographique sur MICROFILM ou sur PAPIER des articles signalés dans le « BULLETIN ANALYTIQUE » ou des articles dont la référence bibliographique précise lui est fournie, ainsi que la version française des articles en langues étrangères.

TARIFS D'ABONNEMENT AU BULLETIN ANALYTIQUE (Parties complètes)

ANNÉE 1953

	France	*Etranger*
1re partie	5.000 fr.	6.000 fr.
2e partie	5.000 fr.	6.000 fr.
3e partie	2.000 fr.	2.500 fr.

Une réduction de 50 % est accordée sur les tarifs d'abonnement aux parties complètes du Bulletin Analytique **au personnel du C. N. R. S. seulement.**

TARIFS D'ABONNEMENT AU BULLETIN ANALYTIQUE (Tirés à part)

ANNÉE 1953

		France	*Etranger*
Section I.	— MATHÉMATIQUES PURES ET APPLIQUÉES — MÉCANIQUE — PHYSIQUE MATHÉMATIQUE	875 fr.	1.125 fr.
Section II.	— ASTRONOMIE et ASTROPHYSIQUE — PHYSIQUE DU GLOBE (vendus groupés)	1.125 fr.	1.375 fr.
Section III.	— GÉNÉRALITÉS SUR LA PHYSIQUE — ACOUSTIQUE — OPTIQUE — THERMODYNAMIQUE — CHALEUR — ÉLECTRICITÉ et MAGNÉTISME	1.500 fr.	1.750 fr.
Section IV.	— PHYSIQUE CORPUSCULAIRE — STRUCTURE DE LA MATIÈRE	750 fr.	1.000 fr.
Section V	— CHIMIE GÉNÉRALE et CHIMIE PHYSIQUE	750 fr.	1.000 fr.
Section VI.	— CHIMIE MINÉRALE — CHIMIE ORGANIQUE — CHIMIE APPLIQUÉE — MÉTALLURGIE	2.750 fr	3.125 fr.
Section VII.	— SCIENCES DE L'INGÉNIEUR	1.875 fr.	2.125 fr.
Section VIII.	— MINÉRALOGIE — PÉTROGRAPHIE — GÉOLOGIE — PALÉONTOLOGIE	875 fr.	1.125 fr.
Section IX.	— BIOCHIMIE — BIOPHYSIQUE — SCIENCES PHARMACOLOGIQUES — TOXICOLOGIE	1.500 fr.	1.750 fr.
Section X.	— MICROBIOLOGIE — VIRUS ET BACTÉRIOPHAGES — IMMUNOLOGIE	1.000 fr.	1.125 fr.
Section XI.	— BIOLOGIE ANIMALE — GÉNÉTIQUE — BIOLOGIE VÉGÉTALE	2.750 fr.	3.125 fr.
Section XII.	— AGRICULTURE — ALIMENTS ET INDUSTRIES ALIMENTAIRES	875 fr.	1.125 fr.

NOTA. — *Une réduction de 25 % sur les tarifs indiqués ci-dessus est accordée* **au personnel du C. N. R. S. et aux membres des Sociétés Savantes.**

TARIFS DES REPRODUCTIONS PHOTOGRAPHIQUES

ANNÉE 1953

La bande de 10 pages de MICROFILM NÉGATIF : 130 francs

AGRANDISSEMENTS

9 × 12	40 fr.	13 × 18 et 15 × 21	52 fr.	18 × 24	63 fr.
21 × 27	106 fr.	30 × 40	215 fr.		

Une réduction sur ces tarifs est accordée **au personnel du C. N. R. S.**

De plus, un droit de recherches forfaitaire d'un montant de **150 francs** *est facturé pour les reproductions photographiques d'articles non extraits du Bulletin Analytique.*

Le Gérant : M. CHATELET

Imprimerie JACQUES ET DEMONTROND, Besançon, France. — 2-1953.
Dépôt légal : 1er trimestre 1953. — N° 5372.

SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE

Reconnue d'Utilité Publique par décret du 9 Août 1937

BULLETIN D'ADHÉSION

à renvoyer au Secrétaire Général, G. EMSCHWILLER
Ecole supérieure de Physique et de Chimie, 10, rue Vauquelin, Paris-Vᵉ

Je demande mon admission au titre de Membre de la Société de Chimie Physique, avec abonnement au Journal de Chimie Physique.

Nom du Demandeur : ....

Prénom : ....

Titres ou Profession : ....

....

Adresse : ....

A .... *le,* 19

MM. ....

consentent à présenter ma candidature.

Signature du demandeur : ....

Signature des parrains : ....

....